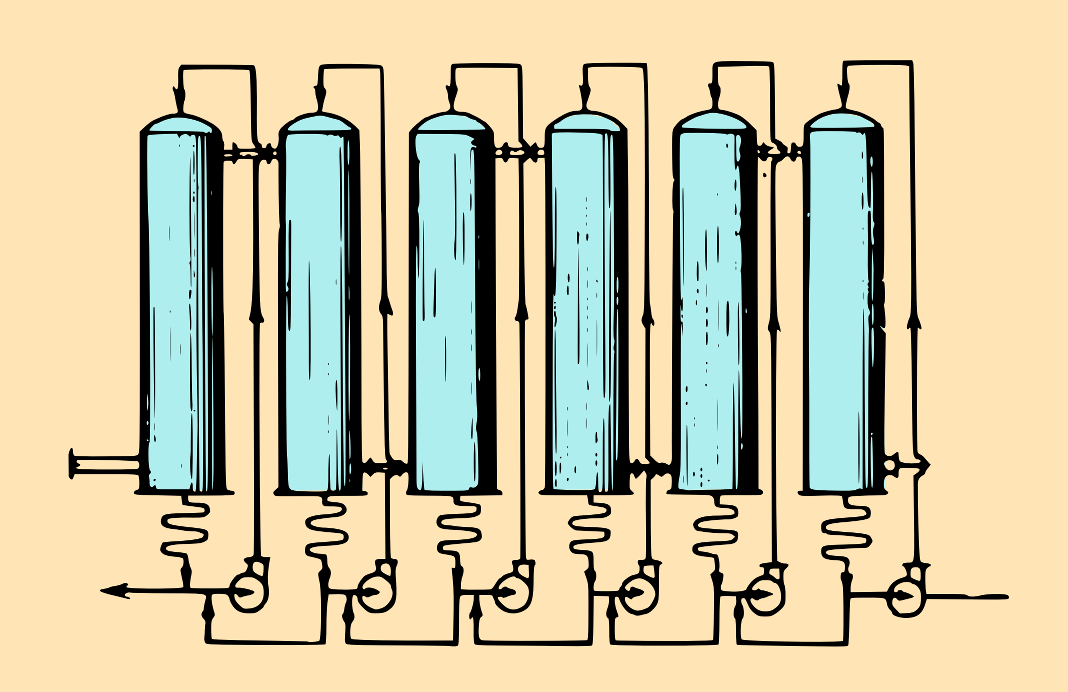
I. Moukhlenov, A. Gorstein,
E. Toumarkina, V. Tambovtséva

PRINCIPES DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE



Éditions Mir Moscou

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Под редакцией
И. П. Мухленова

ИЗДАТЕЛЬСТВО ВЫСШАЯ ШКОЛА
МОСКВА

I. MOUKHLENOV, A. GORSTEIN,
E. TOUMARKINA, V. TAMBOVTSÉVA

PRINCIPES DE TECHNOLOGIE CHIMIQUE

**Sous la direction
de I. Moukhlenov**



ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par E. OUMANSKI

На французском языке

TABLE DES MATIÈRES

Deuxième partie

TECHNOLOGIE DE QUELQUES PRODUITS CHIMIQUES ISOLÉS

AVANT-PROPOS

L'industrie chimique se développe beaucoup plus rapidement que la plupart des autres branches de l'industrie. Les entreprises chimiques modernes sont constituées, dans la majorité des cas, par des combinats (ensembles d'entreprises) à fonctions multiples, qui sont prévus pour l'utilisation diversifiée des matières premières et la fabrication de différents produits semi-finis nécessaires à la production d'articles industriels.

Outre les usines chimiques et les combinats, plusieurs branches connexes de l'industrie comportent des types (modes) de production basés sur des principes chimico-technologiques.

Plusieurs domaines de l'industrie métallurgique, papetière, textile, alimentaire, frigorifique, pharmaceutique, photo et cinématographique ont un caractère purement chimique.

L'industrie chimique moderne et les industries connexes produisent des milliers d'articles dont il est impossible de relater le mode de production dans le cadre d'un seul cours. Les ingénieurs formés par les facultés de chimie et de technologie chimique d'établissements d'enseignement non spécialisés dans le domaine de la chimie ne sont pas tenus d'assimiler une grande quantité de technologies chimiques et se doivent de connaître uniquement les lois générales de la technologie chimique, les processus chimico-technologiques les plus typiques et les appareils leur correspondant. L'application de lois générales à des processus chimiques concrets peut être assimilée sur la base de quelques technologies fondamentales qui possèdent une grande importance économique et correspondent le plus aux programmes d'enseignement des facultés de chimie des établissements d'enseignement non spécialisés dans la chimie.

Dans la première partie du présent ouvrage, les auteurs considèrent l'importance de l'industrie chimique, les voies de développement de la technique chimique, le problème des matières premières et de la préparation de l'eau dans l'industrie, les lois fondamentales de la technologie chimique et leur application dans les processus chimico-technologiques homogènes, hétérogènes, catalytiques et à haute température.

Cette même partie comporte une classification des réacteurs chimiques ainsi que des données fondamentales sur les principes de leur simulation et les paramètres technologiques optimaux de fonctionnement de ces réacteurs.

Les problèmes globaux de l'énergétique et de la protection de l'environnement ont pris, ces dernières années, une ampleur considérable. Ces problèmes sont étroitement liés à la technologie chimique, car ils exigent la reconsidération radicale de nombreuses technologies chimiques sur la base de l'utilisation diversifiée des matières premières, de la création de technologies sans déchets, de l'utilisation de la chaleur dégagée par les réactions chimiques, c'est-à-dire la transformation de la technologie proprement dite en technologie énergétique.

Voilà pourquoi les principes fondamentaux utilisés, de nos jours, pour la résolution de ces problèmes sont formulés dans la première partie de cet ouvrage, et l'analyse détaillée de ces derniers est contenue dans sa seconde partie. Les étudiants pourront assimiler l'application concrète des lois et méthodes de base exposées dans la partie générale du présent ouvrage sur l'exemple de certaines technologies.

Les auteurs expriment leur profonde gratitude pour ses conseils et ses remarques au professeur V. Safronov, chef de la chaire de technologie chimique générale de l'Institut polytechnique de Kouïbychev, ainsi qu'aux professeurs chargés du cours de technologie chimique générale de l'Institut technologique Lensoviet de Léningrad, et seront reconnaissants aux lecteurs de leur faire part de leurs opinions, propositions et remarques.

Les auteurs

PRINCIPALES NOTATIONS

A, B, D	désignation générale d'un corps ($A + B \rightleftarrows D$), coefficient, activité, équivalent chimique, teneur en cendres
a	facteur dans une équation, coefficient de conductibilité thermique
b	facteur dans une équation
C	concentration d'une substance, capacité de production
ΔC	différence de concentration, force motrice
c	capacité calorifique (chaleur spécifique)
D	coefficient de diffusion
d	coefficient, diamètre
E	énergie d'activation, équivalent électrochimique
e	base des logarithmes naturels, électron
F	surface de contact des phases en réaction
ΔF	variation d'énergie libre (de potentiel à température et à volume constants)
G	quantité globale d'une substance
ΔG	variation d'énergie libre (de potentiel à pression et à température constantes)
g	quantité spécifique d'une substance, accélération de la pesanteur
H	hauteur
ΔH	variation d'enthalpie (effet thermique de réaction)
h	constante de Planck, sélectivité
I	intensité
K	constante d'équilibre
k	constante de vitesse de réaction, coefficient de transfert de masse
L	désignation générale d'un corps, quantité d'un liquide
l	coefficient, longueur
m	coefficient, fraction molaire d'un gaz
N	nombre de molécules, nombre d'appareils
n	coefficient, nombre de tours d'un agitateur, coordonnée réactionnelle, ordre de la réaction
P	pression totale
p	pression partielle

Q	quantité globale de chaleur
q	effet thermique de réaction
R	rendement, constante universelle des gaz, radical
r	rayon
S	entropie, aire
T	température absolue en degrés Kelvin
t	température en degrés Celsius
u	vitesse de réaction
V	vitesse volumique
v	volume, tension
x	taux de transformation, rendement de réaction (rendement en produit)
W	teneur en eau, énergie
w	vitesse linéaire d'écoulement
α	coefficient d'excès, coefficient de transmission de chaleur
β	coefficient, coefficient thermique d'une réaction
Δ	différence ou force motrice
δ	épaisseur
η	rendement, taux d'extraction ou d'élimination, rendement en courant
λ	coefficient de conductibilité thermique
μ	viscosité, coefficient d'utilisation de l'énergie
ν	nombre d'onde, coefficient de viscosité cinématique
Π	production
ρ	densité
τ	temps
Σ	somme
σ	coefficient de tension superficielle
φ	fonction, potentiel
ψ	coefficient d'Henry

PREMIÈRE PARTIE

BASES THÉORIQUES DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE

La technologie a pour objet les techniques et les procédés de fabrication des produits industriels au départ des matières premières d'origine naturelle.

Nous appellerons *procédé de fabrication* l'ensemble de toutes les opérations auxquelles une matière première est soumise avant de devenir produit fini. Un procédé de fabrication se compose d'opérations successives se déroulant dans les machines et les appareils appropriés. Considérées ensemble, ces opérations constituent ce qu'on appelle *système chimico-technologique*. La description d'un tel système est le schéma de fabrication. Une opération se produit dans un ou plusieurs appareils (ou machines). Elle est une combinaison de différents processus technologiques. Dans les réacteurs chimiques, on observe, en règle générale, le déroulement simultané de processus hydrauliques, thermiques, de diffusion, ainsi que de réactions chimiques.

En matière de technologie, on distingue entre la *technologie mécanique* et la *technologie chimique*. La première s'occupe des procédés qui agissent sur la forme ou l'aspect et sur les propriétés physiques de la matière de départ. La seconde s'intéresse aux transformations radicales de la composition, des propriétés et de la structure interne des corps. Cette division est assez conventionnelle, car la modification de l'aspect d'un corps s'accompagne souvent d'un changement de sa composition et de ses propriétés chimiques. Ainsi, l'industrie de la fonderie relève de la technologie mécanique, bien qu'il y ait des réactions chimiques au cours de la fonte des métaux. Dans toutes les fabrications, les transformations chimiques s'accompagnent, à leur tour, de processus mécaniques.

Historiquement, la technologie chimique est subdivisée, d'une façon conventionnelle, en technologie des substances inorganiques et en celle des substances organiques, quoique ces deux technologies soient réunies par des principes et des règles communs.

CHAPITRE PREMIER

IMPORTANCE ÉCONOMIQUE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

1.1. Intérêt de l'industrie chimique pour le progrès technique et pour la satisfaction des besoins de la population

L'industrie chimique fournit à l'économie nationale une quantité immense de produits très divers, sans lesquels la vie de la société moderne est inpensable.

La transformation chimique des combustibles fossiles (houille, pétrole, schiste, tourbe) pourvoie l'économie nationale de produits aussi importants que coke, combustibles pour moteur, lubrifiants, gaz combustibles et corps organiques divers. La chimie et l' industrie chimique approvisionnent notre pays d'ammoniac, d'acides nitrique, sulfurique et phosphorique dont on prépare les engrais minéraux. Le chlorure de sodium, très répandu dans la nature, sert à obtenir soude caustique, chlore, acide chlorhydrique, carbonate de sodium, utilisés à leur tour pour fabriquer aluminium, verre, papier, savon, étoffes de coton et de laine, matières plastiques, fibres artificielles et ainsi de suite. Plastiques, charbon actif, poudre sans fumée, acide acétique, éthanol et méthanol, acétone, colophane, composés aromatiques sont préparés par transformation chimique du bois.

La métallurgie et les constructions mécaniques modernes, la cosmonautique, le transport aérien et automobile, l'industrie des matériaux de construction et de la plupart des articles de large consommation doivent leur essort actuel à la chimie.

Une des voies principales du progrès technique est l'emploi généralisé des méthodes, procédés et matériaux chimiques dans l'économie nationale. Cela permet de produire d'une façon plus rationnelle, d'utiliser les matières premières le plus complètement possible, d'assurer une production sans déchets.

Afin de protéger la biosphère, on utilise largement les procédés chimiques de traitement des gaz et des eaux résiduaires des différentes entreprises (centrales électriques, papeteries, fonderies).

Nombre de produits de l'industrie chimique sont utilisés dans le ménage et dans les services publiques.

1.2. Principales directions du développement de la technique chimique

Le perfectionnement de la technique chimique vise à élever le rendement de travail, à améliorer la qualité des produits finis et à abaisser leur prix de revient. Les principales directions interdépen-

dantes du développement de la technique chimique sont: 1° augmentation des dimensions des appareils; 2° intensification du fonctionnement des appareils; 3° mécanisation des procédés exigeant beaucoup de main-d'œuvre; 4° automatisation et commande à distance; 5° remplacement des procédés discontinus par des procédés continus; 6° utilisation de la chaleur de réaction; 7° création des fabrications sans déchets.

L'*augmentation des dimensions des appareils* conduit à leur meilleure capacité tout en améliorant les conditions du travail, sans qu'il soit nécessaire, dans la plupart des cas, d'affecter un personnel plus important au service de chaque appareil donné. La capacité de production C mesurée en tant que la quantité de produit fabriqué ou de matière première consommée G par unité de temps τ:

$$C = G/\tau \qquad (1.1)$$

L'augmentation de la taille et de la capacité des appareils permet de réduire les investissements destinés à la construction d'usines et facilite en même temps l'automatisation de la fabrication. Vu leur efficacité économique élevée, les machines et les appareils nouvellement installés sont de plus en plus puissants. Ainsi, au cours de derniers vingt ans la capacité des réacteurs principaux utilisés dans la fabrication d'acide sulfurique et d'ammoniac s'est vue multiplier par 30.

L'*intensification du fonctionnement des appareils* consiste à élever leur capacité sans augmenter les dimensions, grâce à un meilleur régime de fonctionnement. L'intensité de fonctionnement d'un appareil I est sa capacité de production C rapportée au volume de l'appareil v ou à l'aire de sa section S:

$$I = C/V = G/(\tau v) \text{ ou } I = G/(\tau S) \qquad (1.2)$$

Il existe deux voies pour intensifier le fonctionnement d'un appareil: 1° amélioration de sa conception; 2° perfectionnement des procédés technologiques dans les appareils d'un type donné. Ces deux voies sont étroitement liées l'une à l'autre. Un appareil de conception améliorée permet d'intensifier le processus chimique correspondant. On obtient un meilleur rendement en élevant la température, la pression et la concentration des masses en réaction, en améliorant l'agitation, en augmentant la surface de contact entre les corps en réaction, en recourant aux catalyseurs. La mécanisation et l'automatisation de la fabrication y contribuent également.

La *mécanisation* consiste à substituer le travail mécanique au travail physique de l'homme. Elle contribue à élever le rendement de travail du fait de l'intensification du fonctionnement des appareils et de la réduction du personnel de service. Les principales opérations sont déjà mécanisées dans la plupart des productions chimiques. Pourtant, le chargement des matières premières, le déchargement et le transport des produits ne sont pas encore effectués par les machines

dans tous les cas. La mécanisation de ces phases de la fabrication est le problème capital à l'heure actuelle.

L'*automatisation* est l'emploi d'appareils de contrôle et de mesure qui permet d'assurer la fabrication sans l'intervention directe de l'homme, mais seulement sous sa surveillance. C'est le stade supérieur de la mécanisation qui donne la possibilité d'élever très considérablement le rendement de travail et d'améliorer la qualité des produits.

Dans le cadre de l'automatisation intégrale, on fait recours à des dispositifs très divers. Dans les fabrications singulièrement compliquées, on utilise des ordinateurs. Ces derniers reçoivent l'information sur le déroulement des opérations de différents appareils de mesure, calculent les conditions optimales du procédé suivant le programme préfixé et envoient des instructions aux appareils d'exécution. Le meilleur effet est fourni, dans l'industrie chimique, par les systèmes de gestion automatique des procédés à l'échelle de l'usine entière. Certaines opérations sont exécutées par des robots : il s'agit le plus souvent du conditionnement des produits finis (mise en fûts ou ensachage, empaquetage, dosage).

Il existe pourtant des cas où l'automatisation complète est difficile à réaliser ou peu efficace. Alors, on a recours à la *commande à distance*. Il s'agit là d'une automatisation incomplète où l'homme contrôle à distance (depuis un pupitre de commande) le régime de marche.

La *substitution des procédés continus aux procédés discontinus* est un phénomène caractéristique du progrès technique dans l'industrie chimique. Il est intimement lié à l'intensification des procédés et à l'amélioration de la qualité des produits et des conditions du travail. L'utilisation des procédés continus, analogue à l'emploi des chaînes de montage dans la technologie des fabrications mécaniques, contribue à élever le rendement de travail.

On appelle *discontinu* un procédé où une portion de matière première est chargée dans l'appareil et y subit une série de transformations, après quoi tous les corps formés sont déchargés de l'appareil. L'appareil ne fonctionne donc que pendant la période qui sépare le chargement du produit initial du déchargement du produit fini, le chargement et le déchargement constituant des temps morts. Il n'est pas facile de mécaniser ces opérations, car elles exigent des mécanismes à fonctionnement discontinu. L'automatisation des procédés discontinus est encore plus difficile, car là les paramètres du régime (température, pression, concentration) varient pendant toute la durée de la réaction. Les procédés discontinus sont malaisés à conduire. Leur cycle est toujours plus long que celui du procédé continu correspondant. Ils consomment plus d'énergie. Toutes ces raisons incitent à les remplacer par des procédés continus.

Dans les *procédés continus*, l'alimentation en matières premières et l'évacuation des produits se font en continu (ou par portions systé-

matiques) pendant un temps prolongé. Les temps morts sont absents, le rendement des appareils est plus élevé. La température, la concentration en espèces réagissantes, la pression et autres caractéristiques sont constantes dans tout le volume de l'appareil, ce qui rend aisé le contrôle de son fonctionnement, permet de mécaniser le chargement et le déchargement, d'automatiser le procédé. La plupart des fabrications chimiques fonctionnent déjà en continu, les procédés discontinus restants sont progressivement remplacés par des procédés continus.

Cependant, il n'est pas encore possible de faire fonctionner en continu toutes les fabrications. Parfois, cela affecterait la qualité des produits. Dans d'autres cas, on n'a pas encore trouvé les moyens d'automatiser ou de mécaniser certains procédés, surtout en ce qui concerne les unités de faible capacité ou de petite taille.

L'*utilisation de la chaleur de réaction* est une voie importante de développement de la technique chimique. Actuellement, dans la majorité des grandes fabrications les réacteurs chimiques sont combinés avec des échangeurs de chaleur qui servent à porter les corps de départ à la température de la réaction tout en refroidissant les produits de la transformation ou bien à produire de la vapeur d'eau commerciale dans les générateurs de vapeur par utilisation de la chaleur des réactions fortement exothermiques. Ces échangeurs de chaleur, souvent plus sophistiqués que les réacteurs chimiques qu'ils desservent, forment avec le réacteur le groupe « énergochimique ». Parallèlement, la technologie chimique devient une technologie « énergétique ». C'est d'autant plus important que l'humanité a aujourd'hui de plus en plus besoin d'une énergie peu chère, accessible et utilisable d'une façon efficace, car ses sources traditionnelles (pétrole, gaz naturel, houille, bois, tourbe...) s'épuisent rapidement: leurs réserves diminuent beaucoup plus vite que ne se produit leur restitution naturelle.

La *création des procédés sans déchets* résout simultanément le problème écologique et celui de l'abaissement du prix de revient des produits grâce à l'utilisation complète de tous les composants des matières brutes (v. *Chapitre 2*). Une des meilleures voies pour organiser des fabrications laissant peu de déchets est la circulation du mélange réactionnel et des fluides caloporteurs (eau, air) dans certains procédés et réacteurs et surtout la création de systèmes chimico-technologiques fermés à l'échelle de l'usine. Une autre voie consiste dans la coopération entre une production purement chimique et une autre (métallurgique par exemple), ce qui permet d'obtenir de bons produits pour l'économie nationale à partir des composants des matières premières qui n'étaient pas utilisés auparavant. On peut également se rapprocher de la technologie sans déchets en introduisant dans les schémas technologiques des appareils spéciaux servant à traiter les gaz perdus et les eaux résiduaires. Cette dernière voie est la plus empruntée à l'heure actuelle, mais, tout en résolvant partielle-

ment le problème de la protection de l'environnement, elle conduit dans la plupart des cas, à un prix de revient plus élevé du produit fabriqué.

En considérant chacune de ces directions du développement de la technique chimique, il faut noter que c'est leur utilisation intégrale qui s'avère la plus efficace dans beaucoup de cas et que cela nécessite aussi une meilleure organisation et une meilleure gestion de la production, une recherche plus large et plus approfondie dans le domaine de la technologie chimique, ainsi qu'une meilleure qualité des projets élaborés par les organismes appropriés.

Un nouveau moyen puissant qui permettra d'améliorer l'efficacité de certaines productions est l'emploi de la technique atomique, du plasma et des lasers, des procédés photochimiques, radiochimiques et biochimiques.

L'emploi de l'*énergie atomique* permettra d'accéder aux températures de l'ordre de centaines de milliers de degrés et, avant tout, d'obtenir du plasma froid (1 000 à 10 000 K).

L'utilisation des *processus chimiques à plasmas* permet de réaliser des transformations endothermiques dont l'équilibre n'est sensiblement déplacé dans le sens des produits désirés qu'à très haute température (10^3-10^4 K). Ce sont, par exemple: synthèse directe de NO; préparation de l'acétylène à partir de méthane et d'essence; synthèse directe du cyanogène; préparation du cyanure d'hydrogène à partir d'azote et d'hydrocarbures; synthèses de composés fluorés divers, et ainsi de suite.

Les *lasers* donneront la possibilité de synthétiser des solides à structure cristalline finement organisée et à propriétés préfixées, dont catalyseurs, semiconducteurs, tamis moléculaires, adsorbants...

Les *réactions photochimiques*, amorcées ou accélérées par l'action de l'énergie lumineuse, se produisent aussi bien dans la nature que dans l'industrie. La chloration et la bromation des hydrocarbures, la synthèse du polystyrolène, la sulfochloruration des paraffines, ainsi que la photosynthèse chlorophyllienne se rattachent à cette catégorie de processus.

Les *réactions radiochimiques* qui se produisent par intervention des radiations ionisantes de haute énergie offrent la possibilité d'effectuer les synthèses de corps organiques (protéines, enzymes) qui ne sont actuellement possibles que dans la nature ou d'améliorer considérablement la structure de certains matériaux industriels (pneus, matières plastiques, structures biopolymères).

Une place à part revient à la *technique biochimique*, car la cellule vivante possède des catalyseurs biologiques hautement actifs et finement sélectifs dont l'efficacité à basse température (température ordinaire dans les conditions naturelles) est incomparablement supérieure à celle des catalyseurs employés dans les procédés chimiques. Ces catalyseurs biologiques sont représentés par les enzymes et les

hormones synthétisées dans l'organisme, ainsi que par les vitamines que la cellule reçoit de l'extérieur.

De tous les processus biologiques l'industrie n'utilise actuellement que différentes formes de la fermentation fournissant alcools, acétone, acides organiques, la synthèse biologique de la levure fourragère (aliment protéique), le traitement biologique des eaux résiduaires, la lixiviation bactérienne en tas des minerais pauvres de certains métaux non ferreux et quelques autres. Tous ces procédés utilisent des microorganismes différents, leur vitesse est faible dans la plupart des cas et leur efficacité laisse donc à désirer. Mais un emploi industriel justicieux de la catalyse réalisée dans la nature vivante permettrait de réorganiser radicalement des branches entières de l'industrie chimique et d'obtenir de nouvelles ressources alimentaires. On prévoit d'utiliser des processus biochimiques pour fixer l'azote atmosphérique, synthétiser des protéines et des corps gras, pour effectuer la synthèse organique à partir du dioxyde de carbone. Une réalisation rationnelle de ces procédés permettrait de résoudre le problème capital qui consiste à subvenir aux besoins de l'humanité par obtention d'aliments riches en calories, par création de la base fourragère industrialisée, par production de médicaments et de pesticides efficaces.

1.3. Industrie chimique et besoins vitaux de l'humanité

Le grand essor de la production industrielle et la croissance de la population font varier d'une manière substantielle la nature de l'interaction de l'homme avec son environnement. La vie a pour base une circulation d'éléments qui se traduit, pour l'homme, par l'échange de substances avec la nature. La terre, l'eau, l'air sont pollués par les résidus industriels et les ordures ménagères, les forêts et les terres cultivables se réduisent, de nombreux animaux et végétaux disparaissent. Par suite de l'activité de l'homme, le milieu change si rapidement que les équilibres qui s'étaient créés dans la nature durant des siècles n'ont plus le temps de se rétablir: la nature commence à réagir à ces effets d'une façon qui échappe à tout contrôle. Tout cela détériore sensiblement les conditions de la vie des hommes. On a de plus en plus souvent recours à la technologie chimique pour pourvoir la population de vivres, d'eau potable, d'air respirable et de différentes formes de l'énergie. Il existe deux voies pour subvenir aux besoins en vivres: emploi de produits de l'industrie chimique afin d'élever la production agricole et fabrication d'aliments artificiels et synthétiques.

Pour élever le *rendement de l'agriculture*, il faut développer la production industrielle des engrais chimiques efficaces, des pesticides, créer l'industrie des substances de croissance.

Les *engrais chimiques* doivent contenir le maximum de substances

nutritives (le moins de matières inutiles), présenter une large gamme d'action, c'est-à-dire renfermer toutes les substances nutritives importantes, dont les oligoéléments; posséder une bonne structure, ce qui facilite leur stockage et leur application; être faciles à assimiler par les plantes; améliorer la structure des sols fertilisés.

Les *pesticides* doivent présenter une bonne sélectivité, se dégrader rapidement, être inoffensifs vis-à-vis de tous les animaux et oiseaux. On les fabrique généralement sous forme de poudres, de granulés, de poudres mouillables (qui donnent des suspensions stables avec l'eau), d'émulsions, d'aérosols ou de solutions. En règle générale, les pesticides sont des composés organiques: les progrès dans leur synthèse et leur fabrication dépendent donc entièrement de l'essor de la chimie organique et de l'industrie de la synthèse organique.

Les *régulateurs de la croissance des végétaux* sont des substances physiologiquement actives vis-à-vis des végétaux, aptes à provoquer tels ou tels changements dans la croissance et le développement des plantes. Certains désherbants, pris en faibles doses, accélèrent la croissance des végétaux. Les stimulants les plus actifs, les gibberellines, sont isolés par voie microbiologique des métabolites de certains champignons et végétaux supérieurs. D'autres régulateurs — les dessicants et les défoliants — qu'on utilise respectivement pour déshydrater les plantes et pour les défeuiller avant la récolte, sont des composés organiques tels que dinitroalkylphénols, cyanamide calcique ou chlorates solubles.

Les *stimulateurs de la croissance des animaux* sont, en règle générale, des substances qui arrêtent le développement des maladies infectieuses chez les animaux. Ainsi, la présence de chlortétracycline dans les aliments (quelques grammes par kilogramme d'aliment) fournit un gain de poids de l'ordre de 20 % chez les jeunes animaux. Les aliments sont mieux assimilés, ce qui permet de réduire les rations. Aujourd'hui, l'industrie chimique s'apprête à produire de nouveaux biostimulateurs qui font croître la fécondité des animaux domestiques, des oiseaux, des insectes (tel le bombyx).

La *fabrication de la nourriture artificielle* est une autre direction importante du développement de la technologie chimique.

Selon les démographes, l'accroissement de la population sera le plus important en Asie, en Afrique, en Amérique centrale et en Amérique du Sud. Trois quarts de la population de ces continents ne reçoivent, aujourd'hui déjà, que 60 % des protéines nécessaires. Le manque de vivres sera, probablement, une des épreuves les plus dures que l'humanité aura à affronter au seuil du troisième millénaire. A côté de la réorganisation sociale du monde, seule l'industrie chimique est à même d'augmenter la production de céréales, de viande et d'autres formes de protéines.

Or, vu que la superficie des terres cultivables est limitée et que l'intensification de la production agricole ne peut se poursuivre infiniment, le problème de l'obtention de la nourriture artificielle pré-

sente une importance toujours plus grande. Cela concerne, en premier lieu, la synthèse de différentes matières protéiques. Aujourd'hui, la synthèse des protéines à l'échelle industrielle se fait principalement par voie microbiologique.

On appelle *microbiologique* la synthèse effectuée par les systèmes enzymatiques des microorganismes. L'industrie se familiarise déjà avec la synthèse microbiologique de protéines à partir d'huiles légères, de paraffines normales, d'éthanol, d'acide acétique et d'autres corps organiques, le plus souvent tirés du pétrole. En n'utilisant, pour la synthèse microbiologique, que 4 % de la production mondiale actuelle de pétrole, on peut couvrir les besoins en protéines de 4 milliards de personnes, soit de la quasi-totalité de la population du globe terrestre.

A l'aide de certaines bactéries assimilant de l'hydrogène, on parvient à faire réagir entre eux l'oxygène et le dioxyde de carbone atmosphérique avec formation d'eau et de formaldéhyde. Ces bactéries synthétisent du formaldéhyde très demandé par l'industrie chimique et débarrassent l'air du dioxyde de carbone. Or, elles sont constituées à moitié d'une protéine complète et peuvent servir d'aliments. Les processus microbiologiques sont d'un large emploi dans l'industrie de l'hydrolyse (fermentation des corps sucriés pour en préparer des alcools), dans l'industrie vinicole, dans la fabrication des levures fourragères, dans l'industrie des fromages, du cuir...

Dans certains pays développés, l'industrie de la synthèse organique de base se tourne de plus en plus vers les matières premières d'origine végétale, facilement accessibles et renouvelables chaque année. Une autre tâche de l'industrie chimique consiste à extraire les protéines et les glucides de l'herbe, des déchets de bois et des déchets agricoles divers, à fabriquer de la nourriture artificielle à partir des algues (telles que la chlorelle), à synthétiser huiles alimentaires, sucres, corps gras. Ces procédés sont déjà réalisés, dans une mesure considérable, à une grande échelle industrielle. Mais l'objectif principal est la synthèse des préparations protéiques.

Les *protéines* sont des polymères linéaires non réguliers, constitués de résidus d'acides aminés liés entre eux par la liaison peptidique (—CO—NH—). Le rôle des protéines est extrêmement important pour la vie. Elles sont à la base des tissus musculaires et nerveux de l'homme et des animaux. Tous les processus chimiques se déroulant dans les cellules font intervenir les catalyseurs biologiques : les protéines-enzymes. La valeur nutritive des protéines dépend de leur composition en acides aminés, étant donné que ces derniers ne sont pas synthétisés dans l'organisme.

Actuellement, on parvient à obtenir par synthèse organique fine toute une série d'acides aminés qui, pris en proportions définies, remplacent dans une certaine mesure les matières protéiques proprement dites. L'addition d'aminoacides à la nourriture de l'homme favorise l'assimilation des protéines végétales.

La synthèse chimique des polypeptides présente de grandes difficultés, car la structure des acides aminés leur permet de se combiner entre eux dans n'importe quel ordre, ce qui donne un mélange de peptides et non pas une chaîne polypeptidique, la protéine. Tout ce qu'on a pu faire jusqu'à présent en laboratoire, c'est synthétiser le nonapeptide, la bradykinine, l'insuline. On a également synthétisé un polypeptide à 124 résidus d'acides aminés.

Les aliments synthétisés ont besoin d'être fractionnés et purifiés. Cette opération réussit le mieux aux organismes vivants dont on prépare des membranes semiperméables spéciales. La séparation effectuée sur ces membranes consomme peu d'énergie. Voilà pourquoi on met atcuellement en œuvre des membranes synthétiques et semisynthétiques qui serviront non seulement à purifier les aliments artificiels, mais aussi à séparer l'air, le lait, à dessaler l'eau et ainsi de suite.

La *fabrication des médicaments* pourvoit aussi à un besoin vital. Elle dépend pour beaucoup des progrès de la chimie organique et de la technique de synthèse organique. L'industrie pharmaceutique produit d'immenses quantités de médicaments très divers: alcaloïdes, glucosides, anticancéreux, vitamines, hormones, antiseptiques, antibiotiques...

Protection de la biosphère. On donne le nom de *biosphère* à la couche autour de l'écorce terrestre, dont la structure et l'énergétique sont conditionnées par l'activité passée ou actuelle des organismes vivants. La protection de l'air et des eaux, des terres arables, le maintien et la propagation de la flore et de la faune, tel est l'objectif principal dont la réalisation préservera la biosphère des disproportions (d'une réorganisation fondamentale) liées à l'activité de l'homme. Pour résoudre ce problème global, il faut assurer une approche scientifique de l'étude des rapports entre la nature vivante et la nature inanimée, des lois de la variation des cycles de la matière dans la nature en fonction de l'activité industrielle de la société humaine, des liaisons inter et intraspécifiques dans le règne animal et le règne végétal, etc. Ces problèmes constituent l'objet de l'*écologie*, science qui enseigne également, comment protéger l'atmosphère, l'Océan, le sous-sol terrestre. Généralement parlant, la protection de la biosphère sera assurée grâce à la création des technologies sans déchets, des systèmes de fabrication à circuit fermé.

La *protection de l'atmosphère* est importante sous plusieurs aspects. L'ozone est principalement concentré dans la stratosphère où il se forme grâce à l'énergie des rayonnements ultraviolets durs à petite longueur d'onde et où il joue le rôle de couche protectrice. Un ultraviolet à longueur d'onde plus grande provoque, au contraire, la décomposition de l'ozone. La radiation à ondes courtes du spectre solaire dépense son énergie pour maintenir l'équilibre mobile oxygène $\rightleftarrows$ ozone, la vie terrestre se trouvant ainsi protégée contre son effet destructeur.

La couche protectrice d'ozone est détruite par l'action des méthanes halogénés ($CFCl_3$, CF_2Cl_2, CCl_4), des oxydes d'azote. Toutes ces substances pénètrent dans l'atmosphère par suite de la fabrication des fréons (agents frigorifiques), du tétrachlorure de carbone (matière première de l'industrie des fibres artificielles), des acides nitrique et sulfurique, de l'application des sels azotés, etc. La radiation pénétrante du Soleil amorce la synthèse de certains composés nuisibles (tel l'oxygène singulet qui provoque le cancer de la peau) au-dessus de la surface terrestre et de l'Océan. Un cancérogène très puissant est le benzopyrène (BaP), ainsi que certains autres hydrocarbures aromatiques à plusieurs noyaux qui résultent d'une combustion incomplète de substrats organiques divers. La quantité de BaP dans l'atmosphère a brusquement augmenté avec la généralisation des moteurs à explosion et la consommation intense de combustibles fossiles dans l'industrie.

Les combustibles qui brûlent dans les moteurs dégagent dans l'atmosphère des composés du plomb qui s'accumulent dans les végétaux avant de pénétrer, avec les aliments, dans les organismes humains et animaux. Le rejet vers l'atmosphère des aérosols des entreprises minières qui renferment des métaux nocifs (arsenic, plomb, mercure, manganèse) conduit à la contamination des eaux souterraines. Les immenses quantités de gaz de rebut des entreprises énergétiques, métallurgiques ou chimiques (d'acide sulfurique), gaz qui renferment du dioxyde de soufre, provoquent non seulement la corrosion des constructions et des ouvrages métalliques, mais aussi des maladies chez l'homme, la mort d'animaux, la destruction de forêts.

On n'a pas encore pu apprécier d'une façon univoque les conséquences d'un rejet toujours grandissant du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, rejet qui est essentiellement dû au fonctionnement des installations énergétiques et des moteurs à explosion et qui est accompagné d'une diminution de la biomasse verte utilisant CO_2. Tout cela conduit, sans aucun doute, à la perturbation de l'équilibre gaz carbonique-oxygène dans l'atmosphère.

La protection de l'atmosphère doit donc inclure, pour l'essentiel, les mesures suivantes: une bonne détoxication des gaz rejetés par les usines métallurgiques, énergétiques, chimiques, pétrochimiques et autres; la création de procédés technologiques fondamentalement nouveaux (par exemple, à base de transformations radioactives); l'emploi généralisé de porteurs d'énergie autres que le pétrole, le gaz, le charbon ou la tourbe (hydrogène, méthanol...); le remplacement des moteurs à combustion interne par des systèmes équipés de moteurs électriques autonomes.

La *protection de l'Océan* est aussi un problème écologique de grande importance. On peut représenter l'Océan en tant qu'un grand étang sans émissaire dont la pollution s'accélère à une vitesse qui croît très rapidement. L'Océan a un rôle de premier plan dans le cycle universel des éléments — carbone, azote, oxygène, soufre, phospho-

re... — qui est, comme nous l'avons déjà noté, à la base de la Vie sur la Terre.

C'est le maintien automatique d'un certain niveau de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère par l'action du système tampon $CaCO_3$-$Ca(HCO_3)_2$-CO_2 qu'il faut considérer comme le chaînon central du cycle du carbone. L'activité photosynthétique des algues, des plantes aquatiques et du phytoplancton, huit fois plus importante que celle des végétaux terrestres, sert à débarrasser l'atmosphère du dioxyde de carbon excédentaire. La contamination de l'Océan se traduit donc par une baisse de la teneur de l'air en oxygène.

Les grandes quantités de résidus azotés présentes dans les cours d'eau naturels et dans les égouts provoquent une accumulation trop importante de nitrates engendrant un rapide envahissement des eaux naturelles par la végétation, ce qui réduit également la teneur de l'eau en oxygène et produit un effet désastreux sur les êtres vivants qui y habitent. L'Océan joue aussi un grand rôle dans le cycle du phosphore que les eaux souterraines entraînent à partir du sol et qui y retourne avec les animaux et les oiseaux marins morts. La contamination de l'Océan avec les métaux tels que mercure, plomb, cadmium, cuivre, zinc ou chrome est particulièrement dangereuse. Dans l'eau, le mercure donne un composé extrêmement stable, le mercure-méthyle, qui s'accumule dans les organismes marins pour pénétrer ensuite dans l'organisme humain. Beaucoup de mercure est rejeté par les papeteries qui utilisent des composés du mercure comme antiseptiques; les unités d'électrolyse où le chlore et les alcalis sont fabriqués dans les électrolyseurs à cathode liquide de mercure; les usines qui emploient des catalyseurs à mercure, etc.

Le plomb pénètre dans l'Océan du sol, entraîné par les eaux souterraines, ou, avec l'eau de pluie, de l'atmosphère polluée par les gaz d'échappement des moteurs à explosion (le plomb tétraéthyle est un antidétonant qui sert à élever l'indice d'octane des combustibles pour moteur) ou par les produits de combustion de la houille. Les composés du cuivre, zinc, cadmium, chrome sont entraînés dans l'Océan par les eaux usées des usines métallurgiques et des usines chimiques qui fabriquent ou utilisent les sels de ces métaux.

Les dérivés organiques chlorés (pesticides ou autres produits) sont caractérisés par leur toxicité stable. On a établi que la moitié de tout le D.D.T. produit à ce jour (pour ne prendre que cet exemple) se trouve dans l'Océan. Ce produit est apte à s'accumuler dans le foie de nombreux habitants des mers et s'y conserver intact.

Les papeteries, les entreprises de synthèse organique fine, les usines pharmaceutiques, les fabriques d'enrichissement et autres déversent dans l'Océan beaucoup de phénols et de phtalates, huiles de tal, dibutyl et dioctylphtalates, etc. Toutes ces substances se retrouvent ensuite, dans une mesure plus ou moins considérable, dans les plantes, le lait, les corps gras et même dans le sang humain. La lutte pour la décontamination de toutes les eaux résiduaires et de

tous les rejets vers l'atmosphère est donc un grand problème international. (Le traitement des eaux usées est décrit au *Chapitre 7.*)

Le meilleur moyen de protéger l'Océan est la création des technologies à circuit d'eau fermé.

La *protection du sol et du sous-sol* dans le cadre général de la protection de la biosphère présente pratiquement la même importance que la protection de l'air ou de l'eau. Les résidus solides — toutes sortes de scories, boues, sables, résidus de calcination, roches stériles... — ainsi que les eaux usées et les rejets vers l'atmosphère pénètrent, dans telle ou telle mesure, dans le sol pour en être partiellement lavés par l'eau souterraine ou l'eau de pluie et atteindre, au bout du compte, l'Océan. Si l'on prend aussi en considération la pollution de la couche humique du sol par divers composés nuisibles aux végétaux et aux animaux, on comprendra le danger que présentent ces phénomènes.

La poussée démographique exige qu'on construise toujours plus d'immeubles, de voies de chemin de fer, d'autoroutes, d'aérodromes, d'entreprises industrielles. La croissance industrielle oblige d'extraire de plus en plus de minéraux utiles. Cela fait qu'une superficie toujours croissante des terres arables se trouve occupée par des immeubles de toutes sortes, routes, dépôts de déblais, voiries...

En protégeant le sous-sol, il faut tout d'abord mettre en œuvre de nouveaux procédés d'extraction et de traitement des matières premières. Ainsi, l'extraction par lixiviation en place des minerais ferreux et non ferreux et de certains sels ou celle du soufre sous forme fondue permettra de se passer des mines ou de la découverture, de la concentration des matières brutes solides. Il est vrai que les procédés de transformation des matières premières ainsi extraites seront alors à remanier d'une façon radicale. Mais en revanche, les opérations de recuit deviendront inutiles et la séparation des métaux se fera principalement par voie électrochimique, ce qui aura un effet bénéfique sur l'atmosphère.

La gazéification souterraine des combustibles permettra non seulement de résoudre le problème des terres arables, mais aussi de simplifier le transport (gazoducs) et, surtout, de réduire la quantité des substances nocives (composés du soufre, du mercure, de l'arsenic) rejetées vers l'atmosphère. L'utilisation complète des matières premières et la création des technologies sans déchets contribuent également à la protection du sous-sol.

On sait que la croissance de la production industrielle dans le temps τ est proportionnelle à la production existante Π, soit la vitesse de croissance

$$u = \frac{d\Pi}{d\tau} = k\Pi \qquad (1.3)$$

où k est le coefficient de croissance qui, lui aussi, augmente de façon permanente.

Par conséquent, la production augmente d'une manière exponentielle:

$$\Pi = a_1 e^{k\tau} \tag{1.4}$$

Si l'on maintient la technologie qui existe actuellement, la quantité de déchets nocifs D croîtra suivant la même loi:

$$D = a_2 e^{k\tau} \tag{1.5}$$

Il est donc absolument nécessaire de passer à d'autres modes de fabrication laissant moins de déchets nuisibles. L'épuration des déchets est une mesure palliative. Il ne faut pas oublier que si la production industrielle double (cela se fera en 10 à 15 ans), il faudra nécessairement qu'on réduise de moitié les concentrations admissibles des substances polluantes dans les gaz et les eaux usées (si l'on veut maintenir le niveau actuel de l'effet nocif). On sait que la diminution de la concentration d'un composant (nocif dans le cas considéré) suivant le temps τ ou le volume de l'appareil d'épuration v (proportionnel au temps) est décrite par une courbe qui va s'atténuant (fig. 1). Alors, pour faire baisser de moitié la concentration maximale admissible (CMA), on peut se trouver obligé d'augmenter de plusieurs fois la capacité des épurateurs, si les méthodes d'épuration appliquées demeurent les mêmes. Il n'y a donc d'autre issue que trouver d'autres procédés d'épuration, plus efficaces, ou passer à d'autres modes de fabrication.

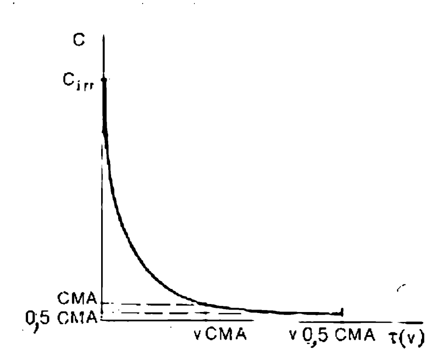


Fig. 1. Diminution de la concentration de l'espèce sorbée dans un processus irréversible (C_{irr})

1.4. Qualité et prix de revient des produits chimiques

Les entreprises accordent une grande attention à la qualité des produits fabriqués.

La *bonne qualité des produits chimiques* se traduit, dans la majorité des cas, par la concentration élevée de la substance de base. La qualité supérieure et le premier choix correspondent à la teneur maximale en substances de base et au minimum des impuretés. La qualité de chaque produit chimique (sa composition et ses propriétés) doit satisfaire aux exigences exposées sous forme de normes d'Etat. En formulant les normes, on tient compte des besoins de l'utilisateur et des possibilités de la production. Une catégorie donnée de produits peut faire l'objet de plusieurs normes, mais, dans tous les

cas, les exigences de ces normes doivent être réalisables dans les conditions de la fabrication concernée. Ainsi, l'acide sulfurique est soumis à des normes différentes suivant qu'il est utilisé dans la fabrication de denrées alimentaires, pour charger les accumulateurs, dans les procédés de nitration, etc. Les nouveaux produits, pour lesquels les normes d'Etat n'existent encore pas, sont spécifiés dans les normes techniques internes.

Le *prix de revient* d'un produit est l'expression monétaire des dépenses de l'entreprise relatives à la fabrication et à la vente de ce produit. Les frais de l'entreprise, directement liés à la fabrication du produit, sont dits *prix de revient usine*. Ce dernier se compose essentiellement des coûts suivants : 1° matières premières (produits bruts, intermédiaires et produits de base) [1] intervenant de façon directe dans les réactions chimiques ; 2° utilités (combustibles, énergie électrique...) ; 3° main-d'œuvre directement chargée de la production ; 4° amortissements : frais couvrant l'usure des biens de l'entreprise, tels que bâtiments, ouvrages, matériel ; 5° frais de l'atelier dont les frais d'entretien et de réparation (y compris le salaire des ouvriers chargés de ces opérations), les frais de gestion, d'hygiène et de sécurité ; 6° frais généraux de l'usine.

Pour calculer les frais de fabrication à l'unité, on détermine, par rapport à une certaine quantité de produit, la consommation de matières premières, matériaux, utilités en unités naturelles (en tonnes de matière première par tonne de produit par exemple), pour procéder ensuite aux calculs en tenant compte des prix des matières premières, des matériaux et ainsi de suite. La contribution des différents facteurs au prix de revient d'un produit peut varier d'une façon très considérable suivant les fabrications chimiques concernées. En règle générale, c'est la matière première qui fournit la plus grande contribution : la moyenne de l'industrie chimique est de l'ordre de 60 à 70% du prix de revient. Les utilités constituent généralement près de 15 % du prix de revient, mais la part de l'énergie électrique est prépondérante dans le cas des procédés électrothermiques et électrochimiques.

Le salaire du personnel industriel principal représente en moyenne 4 % du prix de revient, car les grandes fabrications chimiques s'opèrent en continu et présentent un niveau élevé de la mécanisation. Mais il y a des usines où la main-d'œuvre principale fournit plus de 20 % du prix de revient. Les amortissements constituent, en moyenne, 3 ou 4 % du prix de revient. Les autres dépenses correspon-

---

[1] Dans le calcul du prix de revient on appelle *produits bruts* les matières premières naturelles n'ayant subi aucune transformation industrielle. Les *produits intermédiaires* et *de base* (dits aussi *grands intermédiaires*) sont des produits de départ qui ont fait l'objet d'une fabrication. En décrivant un procédé technologique, on donne généralement le nom de matière première (de produit initial, etc.) de la fabrication concernée aussi bien aux produits bruts qu'aux produits de base (produits intermédiaires).

dent aux frais généraux dont la proportion dans le prix de revient est bien considérable. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation complète des matières premières, lorsque tous leurs constituants sont transformés en produits précieux pour l'économie nationale, est un moyen puissant pour réduire le prix de revient. Intensification du fonctionnement du matériel, réduction des frais de transport, perfectionnement de la gestion, amélioration des conditions du travail des ouvriers et des cadres sont des facteurs importants pour améliorer les caractéristiques économiques.

L'*amélioration des conditions du travail* est le souci permanent des chefs des entreprises.

Le personnel de l'industrie chimique a souvent affaire à des substances nocives et toxiques: gaz et liquides, matières pulvérulentes propageant la poussière. Parfois, il est affronté aux hautes températures. Les lois spéciales et les règles de sécurité prévoient les conditions du travail qui écartent tout danger pour les travailleurs: appareils étanches, ventilation, isolement des surfaces chaudes, barrières de sécurité...

Certaines fabrications présentent les dangers d'explosions, de traumatisme mécanique, de brûlures, d'intoxications rapides, d'électrocution. Pour les écarter, on prévoit les mesures de prévention appropriées enseignées par le cours de sécurité du travail.

Ces dernières années, on étudie et on met en exploitation des systèmes technologiques puissants, des batteries de machines et des réacteurs dont la capacité est supérieure de plusieurs dizaines de fois à celle qui existait auparavant. Cet accroissement des capacités de production favorise notablement l'automatisation de la fabrication et permet de résoudre, d'une façon globale, les problèmes relatifs à l'accroissement de la productivité du travail, à la réduction des prix de revient et à l'amélioration des conditions du travail.

CHAPITRE 2

MATIÈRES PREMIÈRES DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

La matière première est un des principaux éléments dont dépendent notablement la technologie, le prix de revient et la qualité du produit. On donne le nom de *matières premières* aux produits naturels (bruts) et fabriqués, utilisés pour la fabrication des produits finis industriels.

Vu que l'industrie chimique connaît un développement accéléré et qu'il faut couvrir ses besoins en matières premières diverses, accessibles et peu chères, on est obligé de rechercher constamment de nouvelles matières de départ. Certaines fabrications chimiques utilisent des semi-produits ou des résidus provenant d'autres usines. Les produits initiaux, ainsi que les produits finis, doivent satisfaire à certaines exigences formulées dans les normes nationales.

2.1. Classification et réserves des matières premières

Il existe plusieurs critères pour classer les matières premières de l'industrie chimique: d'après leur origine (matières minérales, végétales ou animales); d'après leur composition chimique (substances inorganiques et organiques); d'après leur état d'agrégation: substances solides, liquides (pétrole, saumures) et gazeuses (air, gaz naturel et gaz de raffinerie).

Les *matières d'origine minérale* sont subdivisées en matières métallifères, non métallifères et combustibles (organiques). Les *matières métallifères* (minerais), utilisées pour obtenir les métaux sous une forme suffisamment pure, se composent de minéraux naturels. Ces minéraux renferment principalement des oxydes et des sulfures métalliques (Fe_3O_4, Fe_2O_3, Cu_2S, CuS, $FeCuS_2$, ZnS), ainsi que les oxydes des composés constituant la roche stérile. La sidérurgie considère comme stériles SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, etc. Mais ces oxydes peuvent fournir les métaux non ferreux (par exemple Al_2O_3 dans la production d'aluminium). D'après leur composition en minéraux les minerais métalliques peuvent être oxydés (constitués d'oxy-

des), sulfurés ou natifs. Les minerais qui renferment les composés de plusieurs métaux différents sont dits polymétalliques.

Les *matières minérales non métallifères* sont très diverses quant à leur composition chimique. Elles sont soit utilisées comme telles: sable, argile, amiante, mica, soit transformées chimiquement: sulfates, phosphates, carbonates, chlorures, alumosilicates.

Les *combustibles minéraux*: tourbe, charbon (houille), schiste, ainsi que pétrole et gaz naturel, sont rangés dans la catégorie des composés organiques et utilisés en tant que matières premières et sources d'énergie.

L'industrie chimique se sert largement des matières aussi accessibles et bon marché que l'eau et l'air.

Les *matières premières d'origine végétale et animale* (bois, coton, corps gras, lait, cuirs, laine) sont transformées en denrées alimentaires ou en produits pour usage ménager et industriel.

L'industrie chimique de l'U.R.S.S. dispose de toutes les matières premières nécessaires. L'Union Soviétique occupe le premier rang mondial pour les réserves prospectées (ou aménagées) de sels potassiques, sulfate de sodium, chlorure de sodium, ainsi que des minerais de fer, plomb, titane, nickel, manganèse et ainsi de suite. L'U.R.S.S. possède plus de la moitié des réserves mondiales des combustibles solides (charbon, tourbe). Notre pays occupe un des premiers rangs mondiaux pour ce qui concerne les réserves prospectées de pétrole et de gaz.

Dans l'industrie chimique, le coût des matières premières constitue en moyenne 60 à 70 % du prix de revient du produit. Cela prédétermine les orientations principales adoptées pour résoudre le problème des matières premières: 1° recherche et emploi de matières premières moins chères; 2° emploi des matières concentrées; 3° utilisation complète des matières premières; 4° substitution aux matières alimentaires les matières non alimentaires et aux matières d'origine végétale des matières minérales.

On emprunte diverses voies pour résoudre le problème des matières premières: rapprochement des sources de matières brutes des lieux de production (emploi des matières brutes locales moins chères); transformation des résidus, des poussières et des gaz perdus de la fabrication principale en nouveaux produits; utilisation directe des résidus; enrichissement préalable des matières brutes en vue d'élever leur teneur en composants utiles; remplacement d'une matière première par une autre, plus rentable. Ainsi, le remplacement de la houille par le pétrole et le gaz naturel comme matières premières principales de l'industrie chimique s'est traduit par un grand effet économique. Le calcul montre que le coût de la production et de la préparation du pétrole rapporté à la tonne d'équivalent-charbon (TEC) est inférieur de 3,5 fois à celui de la houille exploitée par puits. Pour le gaz naturel ce coût est inférieur de 12 fois à celui de la houille.

Le gaz naturel accessible et bon marché ainsi que les produits is-

sus du pétrole assurent une réduction du prix de revient des produits fabriqués en grandes quantités: matières plastiques, fibres synthétiques, caoutchoucs, détergents. La substitution du gaz naturel au coke fait baisser presque de moitié le prix de revient de l'ammoniac, ce qui donne des engrais azotés moins chers. L'emploi des gaz de raffinerie à la place des matières alimentaires — céréales — dans la fabrication de l'éthanol a rendu ce dernier trois fois moins cher.

Cependant, les réserves mondiales de pétrole et de gaz s'épuisent graduellement, alors que celles de charbon sont plusieurs dizaines de fois plus importantes. Cela explique la tendance actuelle à promouvoir l'emploi du charbon et des pyroschistes non seulement dans la production d'énergie, mais aussi dans la transformation chimique pour en préparer les gaz de synthèse (mCO + nH$_2$) et un semi-produit hydrocarboné liquide.

2.2. Principes de l'enrichissement des matières brutes

L'utilisation des matières premières concentrées, enrichies en composants utiles, présente une grande importance technique et économique du point de vue de la transformation rationnelle. L'emploi des matières concentrées se traduit par une diminution du coût de leur transformation chimique, d'où un coût plus bas du produit fini qui, de plus, présente alors une meilleure qualité. Une telle matière première favorise l'intensification de la production et l'économie du combustible. Les dépenses relatives au transport des matières premières vers les lieux de leur transformation diminuent proportionnellement à leur teneur en constituants intéressants. La possibilité de concentrer les matières brutes correspond à un élargissement considérable de leurs ressources, permettant de mettre en valeur des minerais maigres.

Au cours de l'*enrichissement*, les constituants intéressants sont séparés des impuretés (on utilise pour le faire les différences de leurs propriétés physiques, physico-chimiques et chimiques), les mélanges (minerais polymétalliques) étant séparés en leurs constituants. Les méthodes d'enrichissement sont diverses, variant suivant que les matières à traiter sont solides, liquides ou gazeuses.

Les matières solides entrent dans la composition des roches sous forme de minéraux, ces derniers étant des corps ou des mélanges de corps physiquement distincts. On commence par broyer la roche afin de détruire les liaisons entre cristaux ou grains des différents minéraux. La masse ainsi réduite est soumise à la concentration, après laquelle on obtient du concentré (fraction enrichie en composants utiles) et de la gangue. Le traitement des solides est effectué, le plus souvent, par les procédés mécaniques: tamisage (criblage), séparation par gravité, électromagnétique ou électrostatique. On applique également un procédé physico-chimique: la flottation.

Le *tamisage* (*criblage*) sert à séparer une roche dure renfermant des minéraux de résistance variable et formant au cours du broyage des grains de taille différente. La roche réduite passe par plusieurs cribles, tamis métalliques à orifices de taille variable, où elle est séparée en fractions enrichies chacune en un minéral déterminé. Le rendement d'un crible est proportionnel à la taille des orifices. Le criblage est appliqué, par exemple, à la concentration d'une roche phosphatée qu'on sépare en concentré de phosphorites et stérile.

La *concentration gravimétrique* (par voie humide et par voie sèche) utilise les vitesses différentes de chute des particules du matériau ré-

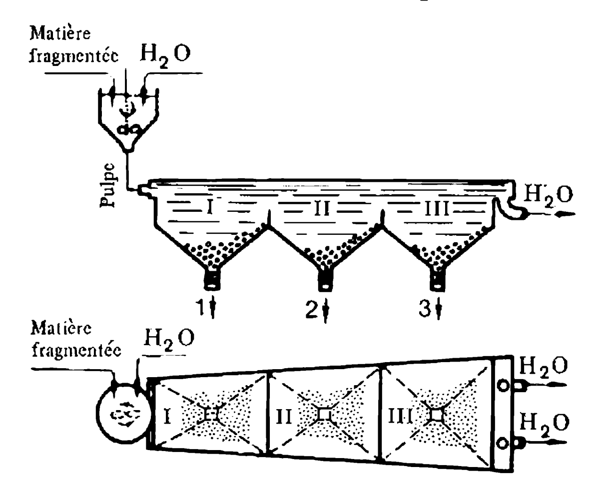


Fig. 2. Schéma de principe de l'enrichissement gravimétrique par voie humide: *I*, *II*, *III* — compartiments de l'hydroclasseur; *1* — sortie de la fraction lourde (à gros grains); *2* — sortie de la fraction moyenne; *3* — sortie de la fraction légère (à petits grains)

duit à densité et à taille variables dans un courant de liquide ou de gaz ou bien l'action de la force centrifuge. On utilise le plus souvent la concentration par voie humide en courant d'eau (fig. 2). La pulpe (suspension concentrée d'une roche dure réduite) sortant du réservoir d'agitation est envoyée avec le courant d'eau dans l'hydroclasseur (bac à dépôt) séparé par des parois verticales en trois compartiments dont chacun porte en bas une trémie. Le compartiment *I* retient les morceaux les plus gros et lourds, les particules de taille moyenne étant retenues dans le compartiment *II* et les particules légères dans le compartiment *III*. Les particules les plus légères et fines (c'est normalement du stérile) sont entraînées par le courant d'eau hors du classeur.

Le *cyclone hydraulique* est un appareil économique pour la concentration gravimétrique humide par centrifugation. Le corps du cyclone (fig. 3) possède une partie cylindrique et une partie conique. La pulpe y entre sous pression à travers la tubulure latérale de fa-

çon à former une tangente à la surface de la partie cylindrique. La rotation de la pulpe fait que les particules lourdes sont rejetées vers les parois par la force centrifuge, se condensent, descendent vers le bas en suivant une trajectoire hélicoïdale et sortent de l'appareil par le fond de la partie conique. Les particules légères suspendues dans le liquide se déplacent dans le courant hélicoïdal interne qui les entraîne vers le haut. Elles passent par la tubulure à déblais dans la chambre de vidange, d'où elles sont évacuées. Dans les cyclones hy-

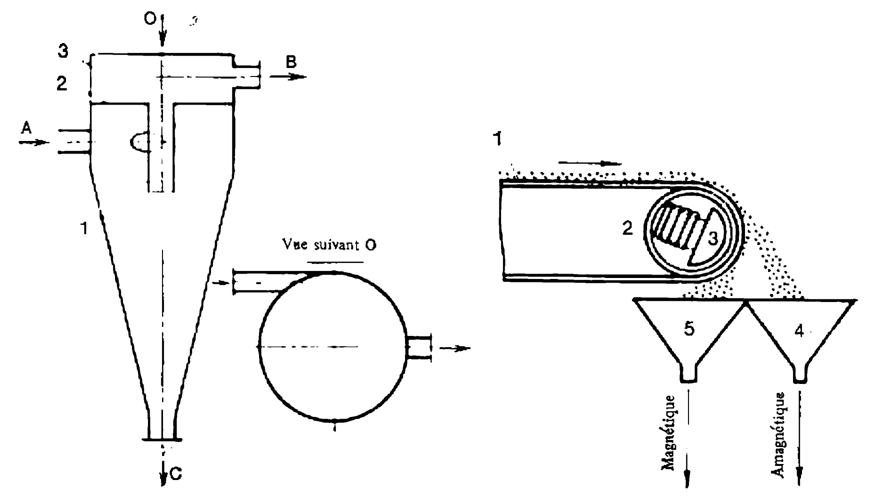


Fig. 3. Schéma d'un cyclone hydraulique:
1 — tubulure centrale (à déblais); *2* — cloison; *3* — chambre de vidange; *A* — entrée de la suspension à séparer; *B* — sortie de la fraction légère (à petits grains); *C* — sortie de la fraction lourde (en suspension concentrée)

Fig. 4. Séparateur électromagnétique:
1 — tapis roulant; *2* — tambour; *3* — électroaimant; *4* et *5* — trémies

drauliques, l'accélération centrifuge est de loin supérieure à celle qu'on observe lors de la sédimentation. Ces appareils ont donc un rendement plus élevé que celui des décanteurs. Leurs dimensions sont, de ce fait, moins importantes.

Le rendement d'un cyclone est défini par le volume de la pulpe qui traverse l'appareil suivant la formule empirique

$$L = 0{,}94\, d_{ent}\, d_{déb} \sqrt{P} \qquad (2.1)$$

où L est le débit-volume de la pulpe soumise à la séparation, en m^3/h;
d_{ent} le diamètre de la tubulure d'entrée, en cm;
$d_{déb}$ le diamètre de la tubulure centrale (à déblais), en cm;
P la surpression en amont de la tubulure d'entrée, en kg/cm^2.

Les procédés gravimétriques de concentration sont utilisés dans

la production de sels minéraux, silicates, dans la métallurgie et pour enrichir les charbons.

La *concentration électromagnétique* et la *concentration électrostatique* sont fondées sur les différences de perméabilité magnétique ou de conductibilité électrique. Ces techniques sont appliquées quand il s'agit de séparer les constituants aimantables des constituants non magnétiques ou les conducteurs des diélectriques. Cette opération est effectuée dans les séparateurs électromagnétiques et électrostatiques, le principe de fonctionnement desquels est analogue. Ainsi, le séparateur électromagnétique (fig. 4) est muni d'un électroaimant qui se trouve dans le tambour du tapis roulant. La matière réduite est séparée en passant au-dessus de la surface du tambour : les particules non magnétiques tombent dans la trémie destinée à recevoir la fraction non magnétique; les particules magnétiques sont retenues sur la bande qui les entraîne hors de la zone d'action de l'aimant; ensuite elles tombent dans une autre trémie.

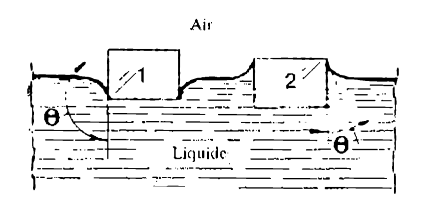


Fig. 5. Effet du mouillage

Les séparateurs électrostatiques possèdent, à la place de l'aimant, une électrode branchée sur le pôle négatif d'un redresseur de courant électrique.

La *flottation* est un procédé courant de concentration qu'on applique au fractionnement des minerais sulfurés polymétalliques, à la séparation de l'apatite de la néphéline, à la concentration des houilles et de plusieurs autres minéraux. Elle met en jeu la mouillabilité différente des particules du minéral à concentrer et leur adhésion aux bulles d'air qu'on fait passer à travers la pulpe.

La mouillabilité des minéraux est essentiellement caractérisée par l'angle de contact (de raccordement) Θ qui se forme le long de la ligne de séparation solide-liquide-air (fig. 5). Le liquide forme un angle de contact obtus (*1*) avec une particule non mouillable et un angle de contact aigu (*2*), si la particule concernée présente une bonne mouillabilité. La tension superficielle tend à aplanir la surface du liquide, ce qui fait que la particule non mouillable (hydrophobe), en adhérant aux bulles d'air, est expulsée du liquide et s'élève à la surface, alors que la particule mouillable (hydrophile) s'enfonce dans le liquide.

La mouillabilité des particules est caractérisée par le travail d'adhésion eau-minéral $W_{a_{l\text{-}s}}$:

$$W_{a_{l\text{-}s}} = \sigma_{l\text{-}g} + \sigma_{s\text{-}g} + \sigma_{l\text{-}s} \qquad (2.2)$$

où $\sigma_{l\text{-}g}$, $\sigma_{s\text{-}g}$, $\sigma_{l\text{-}s}$ correspondent à l'énergie interfaciale libre par unité d'interface correspondante.

L'adhésion des particules hydrophobes aux bulles d'air est caractérisée par le travail d'adhésion minéral-air $W_{a_{s-g}}$:

$$W_{a_{s-g}} = \sigma_{l-s} \ (1 + \cos \Theta) \qquad (2.3)$$

La masse volumique de l'agrégat minéral-air est inférieure à celle du même volume de la pulpe, voilà pourquoi l'agrégat remonte à la surface.

La plupart des minéraux contenus dans les minerais naturels ont des mouillabilités voisines. Si l'on veut les séparer, il faut créer les conditions où l'eau mouillerait tels ou tels constituants de la roche d'une façon différente. A cette fin on utilise des composés chimiques divers dits *agents de flottation.* Ces agents agissent de façon sélective en renforçant ou en atténuant la mouillabilité et l'adhérence aux bulles d'air des particules minérales en suspension. Les agents de flottation introduits dans la pulpe (on les appelle *collecteurs*) sont adsorbés à la surface d'un minéral (ou d'un groupe de minéraux) en formant une couche hydrophobe. Les particules hydrophobes adhèrent aux bulles d'air et montent vers la surface de la pulpe sous forme de mousse minéralisée. On applique en qualité de collecteurs les agents de surface organiques renfermant un groupement polaire et un groupement non polaire, tels que l'acide oléique $C_{17}H_{33}COOH$ (où $C_{17}H_{33}$ est le radical non polaire et COOH le groupe polaire), les acides naphténiques, les xanthogénates, etc.

Les groupements polaires des molécules adsorbées du collecteur sont orientés vers la surface de la particule minérale et leurs groupements non polaires sont tournés vers l'eau en formant une couche hydrophobe. Les particules qui n'adsorbent pas les collecteurs, dont les stériles, restent dans la pulpe et s'enfoncent peu à peu.

La mousse minéralisée, dont on extrait ensuite le concentré minéral, doit être stable, dense et mobile. On obtient une telle mousse par introduction dans la suspension d'*agents moussants*: agents tensioactifs qui forment des films d'adsorption à la surface des bulles d'air. Ce sont certaines fractions du goudron de houille, le goudron végétal et autres substances.

L'emploi des agents de flottation — collecteurs et moussants — fait varier la tension superficielle et l'angle de contact Θ, c'est-à-dire déplace l'équilibre à l'interface et accélère le processus de flottation.

La flottation dite simple ou collective se ramène à la séparation d'un matériau minéral en concentré et gangue. Pour isoler chaque minéral de la roche, on procède à la flottation différentielle où le processus de séparation est répété plusieurs fois. Dans ce cas, on se sert, en plus des collecteurs et des moussants, d'agents de flottation aptes à affaiblir l'action des collecteurs et à empêcher la flottation de certains minéraux par renforcement de leur hydrophilie. Ces agents de flottation sont dits *dépressants* ou *déprimants* (chaux, cyanures alcalins). En introduisant ensuite les réactifs dits *activants*, on supprime l'effet des dépressants en faisant flotter les minéraux

qui se sont enfoncés au cours de la phase précédente de la flottation. On améliore le rendement de la flottation par addition de régulateurs qui font varier le pH du milieu et accentuent l'effet des agents de flottation.

Ainsi, la flottation différentielle d'un minerai sulfuré polymétallique permet d'obtenir plusieurs concentrés de minéraux isolés, les stériles restant sous l'eau. La consommation d'agents de flottation s'élève à 100 g par tonne de minerai.

Le procédé de flottation consiste à introduire la matière brute, réduite en particules de 0,1 à 0,3 mm et mélangée d'eau et d'agents de flottation, dans une machine de flottation. Il en existe deux types: cellules de flottation à agitation mécanique et machines à agitation

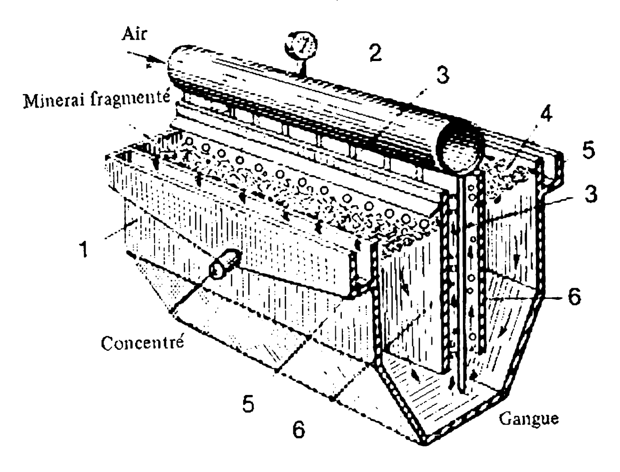


Fig. 6. Machine de flottation à agitation pneumatique:
1 — chambre de circulation; *2* — collecteur d'air; *3* — tubes à air; *4* — couche de mousse; *5* — rigole à concentré; *6* — cloison

pneumatique (à brassage au vent). Ce dernier type de machine est représenté sur la figure 6. L'air, arrivant du collecteur et sortant par bulles des tubes, sert à la fois à agiter la pulpe et à assurer l'ascension des particules minérales hydrophobes vers la surface. La mousse minéralisée qui se forme est évacuée par les rigoles et se désintègre d'elle-même: le concentré est séparé de l'eau dans les décanteurs et séché; la fraction hydrophile est enlevée en bas de la machine.

Lors du calcul d'une machine de flottation, on détermine la durée de flottation τ nécessaire pour obtenir un certain taux d'extraction x du minéral soumis à la flottation. La valeur de τ est obtenue par voie expérimentale ou par intégration de l'équation cinétique de la flottation:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = kN\varphi_{\text{fix}} \qquad (2.4)$$

où u est la vitesse de flottation;

N le nombre de bulles d'air traversant la pulpe par unité de temps;
φ_{fix} la probabilité d'une fixation stable des particules minérales sur les bulles d'air;
k la constante de vitesse de procédé.

Pour les machines à cellules, on détermine aussi le nombre de cellules n nécessaire pour assurer une valeur donnée de x:

$$n = L\tau/(vm) \qquad (2.5)$$

L est le débit de la pulpe, en m^3/mn;
τ la durée de flottation, en mn;
v le volume d'une cellule, en m^3;
m le coefficient caractérisant le rapport des volumes de la pulpe non moussée et de la pulpe aérée.

Dans le calcul des machines à agitation pneumatique, il s'agit principalement de déterminer la longueur de leur cuve allongée l:

$$l = L\tau/(Sm) \qquad (2.6)$$

où l est la longueur cherchée, en m;
S l'aire de la section transversale de la cuve, en m^2 (définie par le calcul de constructeur).

La *concentration thermique* des matériaux solides utilise la différence de fusibilité d'un constituant à l'autre. Ainsi, le chauffage du minerai de soufre permet de séparer le soufre liquide facilement fusible des stériles à point de fusion élevé (calcaires, gypse).

La *concentration chimique* se sert de l'interaction différente des constituants de la matière brute avec les réactifs chimiques, le composé issu de la réaction étant ensuite séparé par décantation, évaporation, fusion, etc. On peut citer à titre d'exemple le recuit de régénération de la pyrite de cuivre $CuFeS_2$ qui fait croître la concentration en cuivre (matte de cuivre), ou bien le grillage destiné à éliminer les impuretés organiques, l'eau de cristallisation, etc. L'*extraction par solvants sélectifs* est souvent utilisée pour isoler les composants précieux des liquides. Les substances absorbées par le solvant en sont séparées lors de sa régénération.

Pour séparer les *mélanges gazeux*, on utilise les points d'ébullition, la solubilité et autres propriétés différentes des constituants du mélange. La différence des points d'ébullition permet de condenser les constituants isolés par compression et refroidissement. C'est ainsi que l'on tire l'hydrogène gazeux du gaz de cokerie qui en renferme 53 à 60 %, en condensant et en éliminant successivement les hydrocarbures, l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'azote. Dans d'autres cas, le mélange gazeux est liquéfié et puis séparé en composants par distillation dans les colonnes de rectification.

L'industrie a souvent recours aux procédés de *sorption* : absorption (par un liquide) ou adsorption (par un solide) sélectives des constituants d'un mélange de gaz. Les corps sorbés sont ensuite isolés (désorption) par chauffage, traitement à la vapeur d'eau, etc. Le

procédé de séparation sélective des mélanges gazeux par une couche mobile d'adsorbant (charbon actif) peut en servir d'exemple. Le bon coefficient d'extraction des constituants du mélange et une consommation peu importante de vapeur pour la désorption conditionnent le rendement économique élevé de ce procédé.

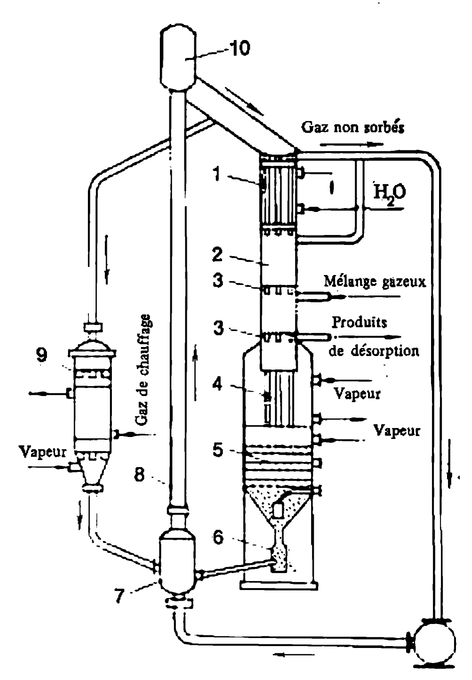


Fig. 7. Adsorbeur à lit mobile d'adsorbant

L'appareil principal y est l'adsorbeur fonctionnant en continu (fig. 7). Le mélange gazeux est envoyé, à travers le plateau d'alimentation *3* dans la zone d'adsorption *2*, au-dessus de laquelle se trouve le tronçon de refroidissement *1*. L'adsorbant granulé, refroidi par l'eau circulant à l'extérieur du faisceau tubulaire du réfrigérant, se déplace du haut en bas à contre-courant du gaz. L'adsorbant entraînant certains constituants du mélange gazeux pénètre dans la zone de désorption *4*, les gaz qui n'ont pas été adsorbés étant évacués de la partie supérieure de l'appareil. La désorption des gaz adsorbés et la régénération du charbon sont effectué à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée que l'on fait passer à travers l'adsorbant. Le mélange gaz-vapeur sort par la tubulure de sortie et le charbon régénéré est envoyé, à travers la grille à ouverture réglable *5* et la soupape *6*, dans le sabot *7*. Ensuite, le charbon passe par le conduit *8* dans le réservoir *10*, d'où il retourne dans l'adsorbeur. Une partie de ce charbon sortant du réservoir *10* passe dans le générateur *9* pour rétablir son activité au contact de la vapeur vive à haute température. L'adsorbeur à couche mobile est utilisé avec succès pour la séparation sélective du gaz naturel (en fractions C_1-C_2, C_3, C_4, C_5-C_6), des gaz de raffinerie, pour isoler l'éthylène du gaz de cokerie, etc.

2.3. Valorisation totale des matières premières et ses perspectives dans l'optique des problèmes écologiques

La valorisation totale des matières premières constitue un des objectifs principaux du développement de l'industrie chimique. Il s'agit d'assurer la transformation des matières premières de com-

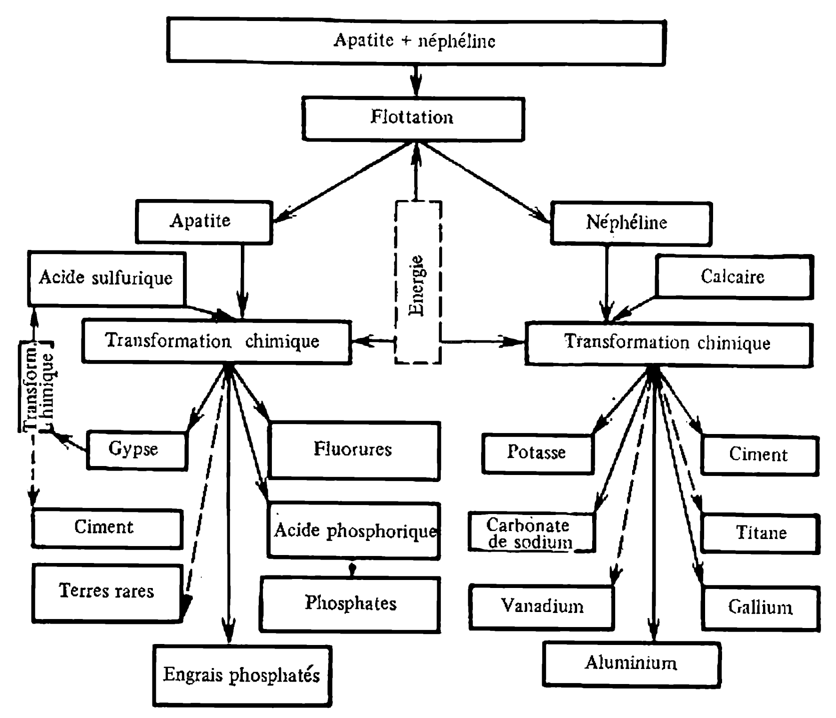


Fig. 8. Schéma de valorisation des différents constituants des apatites mélangées à des néphélines:

——— procédés réalisés dans l'industrie

— — — procédés non réalisés dans l'industrie

position complexe en différents produits de valeur afin d'utiliser le plus complètement possible tous les constituants de ces matières. Un exemple en est fourni par le traitement des apatites mélangées de néphéline du gisement de la presqu'île de Kola (fig. 8).

La transformation complète des minerais sulfurés polymétalliques permet d'en tirer métaux non ferreux, soufre, acide sulfurique et oxyde de fer (pour l'élaboration de la fonte). Un exemple de l'utilisation totale d'une matière brute organique est le traitement thermique des combustibles : houille, pétrole, schistes, tourbe. Ainsi, la cokéfaction de la houille fournit, en plus du produit principal (coke métallurgique), le gaz de cokerie et un goudron dont la transformation donne des centaines de substances précieuses : hydrocarbures aromatiques, phénols, pyridine, ammoniac, hydrogène, éthylène, etc. La préparation de tous ces produits à partir des résidus de la cokéfaction a considérablement réduit le prix de revient du coke.

Une telle utilisation des matières premières est parfaitement compatible avec la forme la plus progressiste et économique de l'organisation de la production chimique: la création d'ensembles d'entre-

prises (combinats). Un exemple caractéristique de cette organisation est l'utilisation des déchets de la fabrication principale dans les entreprises nouvellement créées. Le haut rendement économique de ces ensembles d'entreprises s'explique par la possibilité d'utiliser une matière première peu coûteuse (déchets) et par le fait d'avoir les services généraux communs (ravitaillement et entretien, transport, stockage des matériaux, etc.). Les investissements relatifs à ces services se réduisent alors de 60-70 %, le prix de revient des produits s'en trouvant amélioré.

L'industrie chimique et les secteurs connexes, ainsi que la production d'énergie et le transport, sont des sources de pollution de l'environnement. La lutte contre les pollutions, notamment contre les rejets industriels, est un des principaux problèmes de l'actualité. La valorisation de tous les constituants des matières premières chimiques est une des méthodes permettant de réduire et parfois même d'exclure ces rejets.

2.4. Remplacement des matières premières alimentaires par les non-alimentaires et des matières d'origine végétale par les matières minérales

Les progrès de la chimie et de l'industrie chimique ont rendu possible la substitution des matières alimentaires et des substances d'origine végétale par d'autres dans la fabrication des produits industriels et ménagers. Grâce à cette substitution les ressources alimentaires augmentent, les richesses de la forêt sont préservées, tandis que le prix de revient des produits baisse. Un bon exemple en sont les changements relatifs aux matières premières de la production d'éthanol. L'éthanol est le principal produit de départ pour la fabrication de caoutchouc synthétique. Il occupe le premier rang parmi les produits organiques quant au volume de la production. On l'obtient par saccharification des produits alimentaires riches en amidon (céréales, pommes de terre), cette opération étant suivie de fermentation alcoolique. Pour produire une tonne d'alcool de fermentation, il faut près de 10 t de pommes de terre ou 4 t de céréales. Plus tard, on s'est mis à le préparer à partir du bois (par hydrolyse) : 1 t de bois remplace 1,6 t de pommes de terre ou 0,6 t de céréales. Le prix de revient de l'alcool d'hydrolyse est plus bas que celui de l'alcool obtenu par fermentation. Aujourd'hui, on substitue des matières premières minérales aux matières alimentaires et au bois pour produire l'alcool et le caoutchouc. L'éthanol est préparé par voie synthétique en hydratant l'éthylène issu de la transformation du pétrole ou du gaz naturel. Cet alcool est moins cher que celui préparé à partir des produits alimentaires. Une tonne d'éthylène permet d'économiser près de 4 tonnes de céréales.

Les produits issus du pétrole et du gaz naturel (matières premières d'origine minérale) servent également à fabriquer les détergents

synthétiques et le savon qui a été fabriqué au départ des graisses naturelles. Les résines synthétiques ont remplacé les corps gras dans la fabrication des peintures: on en prépare les peintures-émulsions sans huile. Les résines fournissent aussi des colles en remplacement des colles caséinées tirées du lait. Les matières minérales se sont presque complètement substituées aux produits d'origine animale et végétale dans la fabrication de colorants, médicaments, odorants, plastiques. Les levures riches en protéines qui servent à alimenter le bétail sont également obtenues à partir de matières minérales par transformation biochimique des résidus de raffinerie.

2.5. Air et eau en tant que matières premières de l'industrie chimique

L'industrie chimique utilise d'immenses quantités d'air et d'eau à des fins très diverses. Cela est dû à l'ensemble des propriétés précieuses de l'air et de l'eau qui sont le plus accessibles et d'un emploi aisé. L'air est partout. Les usines chimiques sont construites à proximité des sources d'eau.

L'*air* est utilisé par l'industrie chimique en qualité d'une matière première ou comme réactif dans les procédés technologiques, ou encore comme source d'énergie. L'emploi technologique de l'air découle de sa composition chimique: l'air atmosphérique sec et pur renferme (en volume pour cent) 78,10 de N_2, 20,93 de O_2, 0,93 de Ar, près de 0,03 de CO_2 et des quantités insignifiantes de He, Ne, Kr, Xe, H_2, CH_4, O_3, NO. Dans la plupart des cas, on utilise l'oxygène de l'air comme oxydant: grillage oxydant des minéraux non ferreux sulfurés, des matériaux renfermant du soufre afin d'obtenir le dioxyde de soufre dans la fabrication d'acide sulfurique, de cellulose et de papier; oxydation ménagée des hydrocarbures pour produire alcools, aldéhydes, acides.

L'oxygène, isolé par rectification de l'air liquéfié, est consommé en grandes quantités pour la fusion des métaux, dans les hauts fourneaux, etc. La rectification fournit également de l'azote et des gaz inertes (surtout de l'argon). L'azote sert de matière première dans la fabrication d'ammoniac synthétique et d'autres substances azotées. On l'emploie aussi en qualité de gaz inerte.

L'air utilisé comme réactif est débarrassé, suivant la production concernée, de la poussière, de l'eau et des poisons catalytiques. Pour l'épurer, on le fait passer à travers les tours de lavage avec différents absorbants liquides (H_2O, alcalis, éthanolamines, etc.), les électrofiltres humides et secs, les appareils à absorbants d'humidité et ainsi de suite.

L'emploi énergétique de l'air est lié avant tout à l'utilisation de l'oxygène comme oxydant pour obtenir de l'énergie thermique par combustion de divers combustibles. Il sert aussi d'agent frigorifique lors du refroidissement des gaz et des liquides par les surfaces d'échan-

ge des réfrigérants ou dans les appareils à contact direct (refroidissement de l'eau dans les tours de réfrigération par exemple) ou lors de la granulation de quelques composés à l'état fondu (tel le salpêtre d'ammonium).

Dans d'autres cas, l'air chauffé sert d'agent caloporteur pour chauffer les gaz ou les liquides. Dans les mélangeurs pneumatiques à barbotage, l'air comprimé est utilisé pour agiter les liquides ou la pulpe (comme c'est le cas pour la flottation). Dans les injecteurs des réacteurs ou des foyers, il assure la pulvérisation des liquides.

L'*eau* possède des propriétés universelles, d'où son emploi industriel varié en tant que matière première, réactant, solvant, agent caloporteur ou frigorifique. On en tire l'hydrogène par divers procédés, la vapeur d'eau utilisée dans les centrales thermiques et nucléaires. L'eau sert de réactif dans la fabrication d'acides, alcalis et bases minéraux, dans celle de produits organiques: alcools, aldéhyde acétique, phénols, dans de nombreuses autres réactions d'hydratation et d'hydrolyse. L'industrie s'en sert largement comme d'un solvant bon marché, accessible et ininflammable des corps solides, liquides et gazeux (épuration des gaz, préparation des solutions, etc.). L'eau joue un très grand rôle dans l'industrie textile: dans la fabrication de différentes fibres (naturelles, artificielles et synthétiques), dans les procédés d'apprêtage et de teinture des fils, des tissus écrus, etc. La production de 1 t de fibre de viscose consomme 2500 m^3 d'eau.

En sa qualité d'agent caloporteur, l'eau est employée dans divers systèmes d'échange de chaleur: processus exo et endothermiques. La chaleur de la transition de phase L-G est beaucoup plus élevée pour l'eau que pour les autres corps. Voilà pourquoi la vapeur d'eau condensable est le fluide caloporteur le plus répandu. La vapeur d'eau et l'eau chaude présentent de grands avantages par rapport aux autres porteurs de chaleur: bonne capacité calorifique, réglage aisé de la température en fonction de la pression, bonne stabilité thermique et ainsi de suite. Ce sont les uniques agents porteurs de chaleur pour les hautes températures. L'eau est également utilisée comme agent frigorifique pour évacuer la chaleur dans les réactions exothermiques et pour refroidir les piles atomiques. Pour réduire la consommation d'eau, on emploie ce qu'on appelle *eau de restitution*: l'eau utilisée qu'on renvoie dans le cycle de fabrication.

Les *eaux naturelles* contiennent diverses impuretés d'origine minérale ou organique. Les impuretés minérales sont les gaz N_2, O_2, CO_2, H_2S, CH_4, NH_3. Les sels, les acides et les bases dissous dans l'eau sont, dans la plupart des cas, dissociés en cations et anions: Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, $HSiO_3^-$, F^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, etc. Les impuretés organiques sont constituées par les particules colloïdales de matières protéiques et d'acides humiques. La composition et la quantité des impuretés dépendent essentiellement de l'origine de l'eau qui peut être atmosphérique, superficielle et souterraine.

Les *eaux météoriques* ou *de précipitation*, appelées aussi *précipitations* (pluie, neige, grêle), renferment peu d'impuretés. On y trouve surtout des gaz dissous, alors que les sels dissous y sont presque totalement absents.

Les *eaux superficielles* (*eaux du jour*) sont celles des rivières et des fleuves, des lacs et des mers. Elles se caractérisent par une composition très variée des impuretés où l'on trouve gaz, sels, bases, acides. L'eau de mer renferme le plus de substances minérales (plus de 10 g de sels par kg).

L'*eau souterraine* (puits, sources, geysers) présentent une teneur variable en sels dissous qui dépend de la composition et de la structure des sols et des roches. Normalement, on n'y trouve pas d'impuretés d'origine organique.

La qualité d'une eau est déterminée par ses propriétés physiques et chimiques telles que limpidité, couleur, odeur, température, salinité totale, dureté, oxydabilité et pH. Ces caractéristiques témoignent de la présence ou de l'absence de telles ou telles impuretés.

La *salinité totale* caractérise la présence d'impuretés minérales et organiques dans l'eau.

Pour la majorité des fabrications, la caractéristique qualitative principale de l'eau est sa *dureté*, due à la présence de sels de calcium et de magnésium. On l'exprime en milliéquivalents d'ions calcium ou magnésium dans un kilogramme d'eau, l'unité de dureté valant 20,04 mg d'ions calcium ou 12,16 mg d'ions magnésium par 1 kg d'eau. Il existe trois duretés: temporaire, permanente et totale.

La *dureté temporaire* (due aux carbonates) résulte de la présence dans l'eau des hydrogénocarbonates de calcium et de magnésium. Quand on fait bouillir une telle eau, ces hydrogénocarbonates se transforment en sels neutres ou basiques insolubles en précipitant sous forme d'un dépôt dense (tartre):

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$2Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 3CO_2 + H_2O$$

La *dureté permanente* est due à la présence de tous les autres sels de calcium et de magnésium qui restent dissous dans l'eau bouillie. La somme de la dureté temporaire et de la dureté permanente est dite *dureté totale*. Usuellement, l'eau naturelle est classée d'après sa dureté totale (h_t en mEq/kg) selon les critères suivants: dureté faible ($h_t < 1,5$), dureté moyenne ($h_t = 1,5$ à $3,0$), dureté plus élevée ($h_t = 3,0$ à $6,0$), dureté élevée ($h_t = 6,0$ à $12,0$) et dureté très élevée ($h_t > 12,0$).

L'*oxydabilité* de l'eau est caractérisée par la présence d'impuretés organiques. On l'exprime en milligrammes d'oxygène consommé pour oxyder les substances contenues dans un kilogramme d'eau.

La *réaction active* de l'eau — son acidité ou sa basicité — est caractérisée par la concentration des ions hydrogène. La réaction

des eaux naturelles est plus ou moins neutre. Le pH, l'exposant d'hydrogène égal à — log a_{H^+}, varie entre 6,8 et 7,3.

Les différentes fabrications exigent de l'eau, compte tenu de sa destination, une qualité strictement définie; les teneurs tolérées en impuretés sont réglementées par les normes d'Etat correspondantes.

Les impuretés peuvent être plus ou moins nocives suivant leur état chimique ou leur degré de dispersion, ainsi que selon les procédés qui utilisent l'eau. Les suspensions à grosses particules encrassent les tuyauteries et les appareils en réduisant leur rendement, forment des bouchons qui peuvent provoquer une panne. Les impuretés colloïdales obstruent les diaphragmes des électrolyseurs, provoquent le moussage de l'eau et les à-coups dans les chaudières et les appareils, altèrent l'apprêt des tissus et ainsi de suite.

De grands dommages sont causés par les sels et les gaz dissous dans l'eau: entartrage et dégradation superficielle des métaux par corrosion. Dans l'industrie textile, les sels dissous dans l'eau sont à l'origine d'une grande consommation excessive de savon dans les procédés de lavage et de savonnage par suite de la formation des savons calciques et magnésiques qui n'exercent aucune action détergente:

$$\underset{\text{savon}}{2R-COONa} + Ca(HCO_3)_2 = (R-COO)_2Ca + 2NaHCO_3$$

Si le lavage et le savonnage sont effectués dans l'eau dure, les pertes de savon peuvent atteindre 80 %. Les savons calcique et magnésique, insolubles et collants, se fixent sur les fibres en retenant solidement les impuretés adsorbées, ce qui détériore très sensiblement la teinture (coloration inégale, teinte terne), donne un toucher graveleux et réduit la résistance.

Le pH de l'eau intéresse les procédés chimiques et les opérations de diffusion de nombreuses industries: sucrerie, papeterie, textile... Tous les procédés biochimiques (fermentation, fabrication d'antibiotiques) sont particulièrement sensibles au pH de l'eau. Ainsi, dans la fabrication de soie artificielle l'eau utilisée doit présenter une oxydabilité inférieure à 2 mg/kg (pour O_2), une dureté inférieure à 0,17-0,64 mEq/kg (eau très douce), une teneur en fer inférieure à 0,03 mg/kg. L'eau utilisée dans les teintureries de soie ne doit contenir aucune trace de fer et de corps organiques.

L'eau naturelle destinée à l'usage industriel est soumise à un prétraitement dont la nature dépend de celle des impuretés, ainsi que des exigences de la fabrication concernée.

2.6. Traitement de l'eau à usage industriel

Le traitement industriel de l'eau est un ensemble d'opérations assurant son épuration: élimination des impuretés nocives à l'état dissous, colloïdal et suspendu. Les principales opérations de ce traitement sont la décantation et la filtration pour éliminer les impure-

tés suspendues, l'adoucissement et, si nécessaire, dessalement, neutralisation, dégazage et désinfection.

La *décantation* est faite dans les réservoirs en béton qui fonctionnent en continu. Pour assurer la clarification et la décoloration complètes de l'eau décantée, on la soumet à la coagulation. Il s'agit d'un procédé efficace de séparation des systèmes hétérogènes qui permet, par exemple, débarrasser l'eau de fines particules argileuses et de matières protéiques. Le principe physico-chimique de ce procédé consiste en ce que l'adsorption d'un coagulant à la surface d'une particule colloïdale chargée provoque l'agglutination de plusieurs particules (coagulation) et la formation d'un dépôt. La charge de l'ion coagulant doit être de signe contraire par rapport à la charge de la particule colloïdale. Plus la charge de l'ion coagulant est élevée, moins il faut d'électrolyte pour assurer la coagulation. Les systèmes colloïdaux argileux que sont les eaux naturelles ont une charge négative. Pour effectuer leur coagulation, on se sert le plus souvent de composés de l'aluminium sous forme de sulfates ou sels doubles (alun de potassium ou kaolinite). En même temps, les colorants organiques sont adsorbés à la surface du dépôt et l'eau se décolore. La quantité de coagulant introduit dans l'eau dépend directement de la teneur en impuretés de l'eau à traiter. Le dépôt colloïdal résultant de la coagulation est éliminé par décantation et filtration.

La *filtration* est la technique la plus universelle pour la séparation des systèmes hétérogènes. Ici, la caractéristique essentielle est la surface développée de la matière filtrante. L'effet de filtration s'exprime par la formule empirique

$$d = c\sqrt{lw} \qquad (2.7)$$

où d est le diamètre des plus petites particules retenues par le filtre, en mm;
- l la taille effective des particules de la matière granulaire inerte, en mm;
- w la vitesse de filtration, en m/h;
- c le coefficient de proportionnalité, qui vaut 0,0095 pour le sable quartzeux.

L'*adoucissement* et le *dessalement* de l'eau consistent à la débarrasser des sels de calcium, magnésium et d'autres métaux. L'industrie applique différentes techniques d'adoucissement, dont le principe est la fixation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par les réactifs appropriés de façon à former des composés insolubles et faciles à éliminer. Suivant les réactifs employés on distingue les méthodes suivantes: à la chaux éteinte, au carbonate de sodium anhydre, à l'hydroxyde de sodium et au phosphate trisodique. La meilleure du point de vue économique est la technique combinée qui assure l'élimination de la dureté temporaire et permanente et la fixation de CO_2, l'élimination des ions fer, la coagulation des impuretés organiques et autres. L'exemple d'une telle technique est fourni par le *procédé chaux-sodium* com-

biné au traitement au phosphate. Ce procédé fait intervenir les réactions suivantes :

1° Traitement à la chaux éteinte destiné à éliminer la dureté temporaire et les ions fer et à fixer CO_2 :

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 = \downarrow 2CaCO_3 + \downarrow Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

$$FeSO_4 + Ca(OH)_2 = \downarrow Fe(OH)_2 + \downarrow CaSO_4$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = \downarrow 4Fe(OH)_3$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = \downarrow CaCO_3 + H_2O$$

2° Traitement au carbonate de sodium pour éliminer la dureté permanente :

$$\left.\begin{matrix} MgSO_4 \\ MgCl_2 \\ CaSO_4 \end{matrix}\right\} + Na_2CO_3 \longrightarrow \begin{cases} \downarrow MgCO_3 + Na_2SO_4 \\ \downarrow MgCO_3 + 2NaCl \\ \downarrow CaCO_3 + Na_2SO_4 \end{cases}$$

3° Traitement au phosphate trisodique pour obtenir une précipitation plus complète des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} :

$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 = \downarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$

$$3MgCl_2 + 2Na_3PO_4 = \downarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6NaCl$$

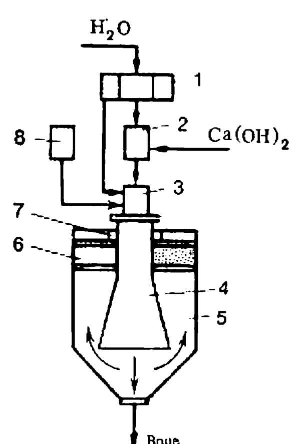


Fig. 9. Procédé chaux-sodium d'adoucissement de l'eau

La solubilité des phosphates de calcium et de magnésium est infiniment petite, d'où la bonne efficacité de la technique au phosphate.

La figure 9 présente le schéma de l'adoucissement de l'eau par le procédé chaux-sodium. Par le distributeur *1* l'eau arrive dans le saturateur *2* où l'on envoie de la chaux éteinte, puis dans le mélangeur *3*. Le mélangeur est alimenté de carbonate de sodium en solution depuis le doseur *8*, puis l'eau additionnée de réactifs va dans le tube conique *4* (chambre à réaction). Ensuite, l'eau passe dans le décanteur *5* où les boues insolubles sont évacuées par le bas. L'eau adoucie traverse le filtre *6* dans la partie supérieure du décanteur avant d'être envoyée, par la rigole circulaire *7*, vers les réservoirs collecteurs qui alimentent l'usine.

On obtient un bon effet économique en combinant la méthode chimique d'adoucissement avec la technique physico-chimique par échange d'ions. Cette dernière consiste à débarrasser l'eau des ions calcium et magnésium à l'aide des ionites qui échangent leurs ions contre les ions contenus dans l'eau. Il existe deux types de processus d'échange : cationique et anionique. Les ionites correspondantes sont

appelées *échangeurs de cations* (*cationites*) et *échangeurs d'anions* (*anionites*).

Le procédé cationique d'adoucissement fait intervenir la réaction d'échange entre les ions sodium et hydrogène des cationites et les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de l'eau:

$$Na_2[Cat]+Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons Ca[Cat]+2NaHCO_3$$

$$Na_2[Cat]+MgSO_4 \rightleftharpoons Mg[Cat]+Na_2SO_4$$

$$H_2[Cat]+MgCl_2 \rightleftharpoons Mg[Cat]+2HCl$$

$$H[Cat]+NaCl \rightleftharpoons Na[Cat]+HCl$$

En considérant ces réactions, on constate que le procédé par échange d'ions peut assurer aussi bien l'adoucissement de l'eau que son dessalement complet. Les proportions respectives de l'eau envoyées vers les filtres à Na et à H sont trouvées à l'aide des équations suivantes:

$$L_{Na}=\frac{h_p+h_d}{h_{tot}}100 \tag{2.8}$$

$$L_H=\frac{h_t-h_d}{h_{tot}}100 \tag{2.9}$$

où L_{Na} et L_H sont les proportions de l'eau envoyées respectivement vers les filtres à Na et à H, en p. 100;

h_p, h_t, h_{tot} les duretés permanente, temporaire et totale de l'eau à traiter, en degrés;

h_d l'alcalinité désirée de l'eau adoucie, en degrés.

Les réactions d'échange d'ions sont réversibles, ce qui permet de régénérer les ionites. La régénération des cationites à Na est effectuée à l'aide du chlorure de sodium en solution et celle des cationites à H par introduction des solutions d'acides minéraux. Les équations de la régénération des échangeurs de cations s'écrivent:

$$Ca[Cat]+2NaCl \rightleftharpoons Na_2[Cat]+CaCl_2$$

$$Na[Cat]+HCl \rightleftharpoons H[Cat]+NaCl$$

Un exemple d'échange d'anions est fourni par la réaction d'échange d'anions OH^- suivant l'équation

$$[An]OH+HCl \rightleftharpoons [An]Cl+H_2O$$

L'anionite est régénérée à l'aide d'une solution d'alcali:

$$[An]Cl+NaOH \rightleftharpoons [An]OH+NaCl$$

On obtient un bon résultat économique en appliquant la technique récente de dessalement de l'eau par emploi successif des procédés d'échange de cations H et d'anions OH. Les ions H^+ et OH^- issus de ces réactions réagissent entre eux en formant des molécules d'eau.

On a représenté fig. 10 le schéma du dessalement de l'eau utilisant l'échange d'ions (de cations et d'anions). L'eau s'écoule unifor-

mément à travers un filtre cationique à H (représenté fig. 11) où une couche de sable quartzeux à gros grains sert de support aux grains de cationite appelés à débarrasser l'eau des ions Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, NH_4^{+} et autres. Puis, l'eau passe dans le filtre à anionite pour

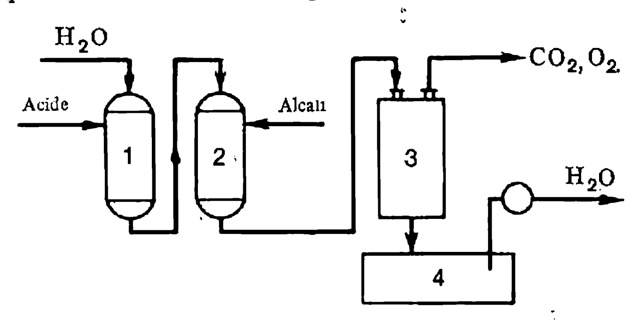


Fig. 10. Dessalement de l'eau à l'aide de résines échangeuses d'ions

1 — filtre à cationite; *2* — filtre à anionite; *3* — dégazeur; *4* — collecteur d'eau

fixer les anions, d'où elle va dans le dégazeur pour éliminer les gaz dissous: CO_2, O_2. Le dessalement complet de l'eau est également possible par sa *distillation* dans les installations appropriées. L'eau distillée est nécessaire à la fabrication des réactifs chimiquement purs, des médicaments, aux travaux de laboratoire, etc.

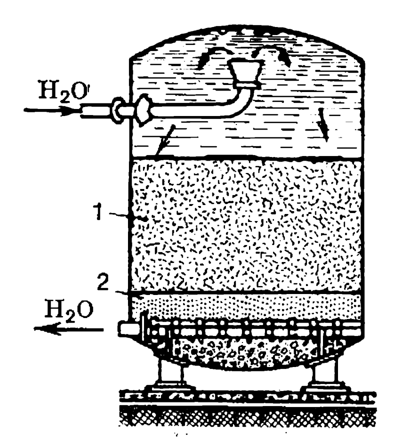


Fig. 11. Filtre d'échange de cations:
1 — cationite ; *2* — sable

Un meilleur effet technico-économique de la préparation de l'eau peut être obtenu en combinant plusieurs procédés (tels que coagulation, adoucissement et clarification) à l'aide des techniques modernes d'échange d'ions, de sorption, de coagulation électrique...

A l'heure actuelle, les méthodes électrochimiques (notamment, la coagulation électrique) intéressent beaucoup ceux qui s'occupent du traitement de l'eau à usage industriel. La *coagulation électrique* — procédé de traitement de l'eau dans les électrolyseurs à électrodes solubles — a pour principe la préparation électrochimique de l'hydroxyde d'aluminium qui possède un pouvoir sorbant élevé vis-à-vis des impuretés nocives. En plongeant les électrodes dans l'eau et en y appliquant un courant électrique, on assiste à un transfert d'électricité dû essentiellement aux ions que renferme l'eau naturel-

le: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Cl^{-}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}. La contribution de chaque espèce ionique au transfert de courant est caractérisée par sa concentration relative et sa mobilité en conformité avec l'équation

$$\lambda_\infty = F\,(w_c + w_a) \qquad (2.10)$$

où λ_∞ est la conductibilité électrique équivalente;
F la constante de Faraday, 96 000 C;
w_c et w_a les vitesses absolues de mouvement du cation et de l'anion.

Sur l'anode soluble d'aluminium, on observe deux processus: dissolution anodique et chimique (indépendante du passage du courant électrique) de l'aluminium, après quoi on voit se former $Al(OH)_3$:

$$Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$$

A la cathode il y a dégagement de bulles d'hydrogène gazeux (dépolarisation hydrogène) qui entraînent les particules solides vers la surface de l'eau.

Le degré de saturation du liquide β en bulles d'hydrogène est directement proportionnel à la densité de courant i (en mA/cm^2) et inversement proportionnel à la vitesse d'ascension des bulles d'hydrogène w (en cm/s):

$$\beta = k\eta \frac{i}{\rho_g w} \qquad (2.11)$$

k étant l'équivalent électrochimique de l'hydrogène, en g/C;
η le rendement en courant, en p. 100;
ρ_g la masse volumique des bulles de gaz, en g/cm^3.

La technique de coagulation électrique a pour avantages le haut pouvoir de sorption de $Al(OH)_3$ électrochimique, la possibilité de mécaniser et d'automatiser le procédé, les dimensions peu importantes des installations de traitement.

La *neutralisation* — traitement de l'eau à l'oxyde ou à l'hydroxyde de calcium — est surtout appliquée aux eaux de retour acides.

Débarrasser l'eau des gaz corrosifs (CO_2, O_2) est un élément important de sa préparation. On le fait par *désorption* (*désaération thermique*) en chauffant l'eau avec de la vapeur. La désaération thermique est conduite dans les appareils dits désaérateurs (à vide, atmosphériques, à surpression).

L'eau destinée aux divers usages domestiques est obligatoirement soumise à la *stérilisation*: destruction des agents pathogènes et oxydation des impuretés organiques, principalement par chloration à l'aide du chlore gazeux ou du chlorure de chaux et de l'hypochlorite de calcium.

CHAPITRE 3

PRINCIPES DES PROCÉDÉS CHIMIQUES

3.1. Notion de procédé chimique

Un procédé technologique est la somme de plusieurs phénomènes physiques et chimiques. Le procédé chimique total peut être subdivisé en une série d'étapes élémentaires: 1° amenée des espèces réagissantes dans la zone de réaction; 2° réactions chimiques; 3° évacuation des produits obtenus de la zone de réaction.

1° L'*introduction des espèces réagissantes dans la zone de réaction* se fait par diffusion moléculaire ou par convection. Si les réactants sont soumis à une agitation intense, le transfert convectif est dit *diffusion turbulente*.

Usuellement, la technologie chimique a affaire aux systèmes polyphasés. On entend par *système* un groupe de corps présentant une interaction quelconque et par *phase* l'ensemble des parties homogènes d'un système ayant même composition et mêmes propriétés chimiques et physiques, séparées des autres parties du système par une interface.

Dans les systèmes polyphasés, l'amenée des espèces réagissantes est possible par absorption, adsorption ou désorption des vapeurs ou des gaz, par condensation des vapeurs, par fusion des solides ou par leur dissolution dans un liquide, par évaporation ou par sublimation. Cette étape, où il y a transition de phase pour une des espèces réagissantes, est souvent la plus lente du procédé, en déterminant ainsi sa vitesse globale. La transition d'une phase à une autre est, au fond, un processus de diffusion complexe.

2° Les *réactions chimiques* sont la phase principale d'un procédé. La transformation chimique d'un corps passe par une série de réactions chimiques successives (parfois parallèles) conduisant au *produit principal*, ainsi qu'aux *produits secondaires* ou *sous-produits* (matériaux qui ont une valeur économique) et aux *déchets de fabrication*. Les sous-produits et les déchets résultent des réactions de base ou des réactions parasites entre les substances de base et les impuretés dont la présence dans les matières premières est inévitable. D'habitude, en considérant un procédé industriel, on tient compte non pas de toutes les réactions, mais seulement de celles qui ont un effet déterminant sur la qualité et la quantité des produits principaux obtenus.

3° L'*évacuation des produits obtenus de la zone de réaction* est possible par les mêmes voies que pour l'amenée des réactants, soit par diffusion ou par convection: ces deux processus déterminent essentiellement la transition d'une substance d'une phase à une autre.

La *vitesse globale de procédé* dépend de la vitesse des étapes élémentaires énumérées. En règle générale, ces vitesses sont différentes les unes des autres. Voilà pourquoi, dans le cas où les étapes élémentaires se succèdent, la vitesse globale du procédé est limitée par celle de l'étape la plus lente. Si c'est la réaction chimique elle-même qui est la plus lente et qui limite la vitesse globale, on dit que le procédé concerné relève du *domaine cinétique* [1]. Pour accélérer la marche de tels procédés, le technologiste fait jouer les facteurs qui influent le plus sur la vitesse de réaction chimique, en augmentant, par exemple, la concentration des espèces initiales, la température, la pression ou en appliquant des catalyseurs. Si la vitesse globale est limitée par l'amenée des réactifs ou par l'évacuation des produits de la réaction, il s'agit du *domaine de diffusion*. L'accélération de ce type de procédés requiert l'augmentation de la vitesse de diffusion, ce qui est obtenu en renforçant l'agitation (tourbillonnement du système réagissant), en dispersant les phases, en élevant la température et la concentration, en homogénéisant le système (transformant un système polyphasé en monophasé) et ainsi de suite. Si les vitesses de toutes les étapes d'un procédé de fabrication sont comparables (c'est le *domaine de transition*), pour augmenter sa vitesse il faut, avant tout, faire agir sur le système les facteurs qui font croître aussi bien la diffusion que la vitesse de réaction: en élevant, par exemple, la concentration des espèces réagissantes et la température.

La connaissance des principales lois de la technologie chimique donne la possibilité d'établir les conditions optimales d'un procédé, de le conduire de la façon la plus efficace avec le meilleur rendement, d'assurer une bonne qualité des produits. Le technologiste se sert de ces lois en analysant les procédés existants en vue de les perfectionner et surtout en organisant un nouveau procédé.

3.2. Classification des procédés chimiques

L'ensemble des facteurs (paramètres) principaux influant sur la vitesse d'un procédé, sur le rendement et sur la qualité du produit est appelé *régime technologique*. Pour la plupart des procédés chimiques, les paramètres principaux du régime sont température, pression, emploi d'un catalyseur et son activité, concentrations des corps en

[1] La cinétique chimique étudie la vitesse et le mécanisme des transformations chimiques.

interaction, technique et degré de l'agitation des réactants. Dans certaines classes de procédés chimiques, le rôle primordial revient à d'autres paramètres du régime. Ainsi, les procédés électrochimiques sont caractérisés par la tension et la densité du courant électrique, les procédés radiochimiques par l'intensité de radiation utilisée.

Les paramètres d'un régime technologique déterminent la conception des réacteurs correspondants. Le rendement horaire maximal des appareils et le meilleur rendement de travail du personnel desservant le procédé répondent à la valeur optimale des paramètres du régime technologique. Voilà pourquoi la nature et la valeur des paramètres du régime servent de base à la classification des procédés chimiques. Mais tous les paramètres opératoires sont liés entre eux et dépendent les uns des autres dans une certaine mesure. Un changement important de l'un des paramètres provoque une variation brusque des valeurs optimales des autres paramètres du régime. Une classification suffisamment nette des procédés de fabrication qui tiendrait compte des valeurs de la totalité des paramètres opératoires serait donc par trop compliquée et inadéquate dans un cours général de technologie chimique. Il faut donc choisir les paramètres dont l'influence est décisive.

La conception des appareils et la vitesse des procédés sont sensiblement influencées par la méthode et l'intensité de l'agitation des réactants. La technique et l'intensité d'agitation des masses réagissantes dépendent à leur tour de l'état d'agrégation de ces dernières. C'est l'état d'agrégation des espèces réagissantes qui est le facteur déterminant les méthodes de leur transformation technologique et les principes de construction des appareils. Voilà pourquoi, en considérant les principes généraux de la technologie chimique, on classe les procédés et les appareils correspondants avant tout d'après l'état d'agrégation (de phase) des corps en interaction. Suivant ce critère, tous les systèmes d'espèces réagissantes et les procédés technologiques qui leur correspondent sont subdivisés en *homogènes* et *hétérogènes*.

On appelle *homogènes* les systèmes où toutes les espèces réagissantes présentent un même état d'agrégation : phase gazeuse (G) ou phase liquide (L).

Les systèmes *hétérogènes* comportent deux phases ou plus. Les systèmes biphasés sont : gaz-liquide (G-L), gaz-solide (G-S), liquide-liquide (non miscibles) (L-L), liquide-solide (L-S) et solide-solide (S-S). L'industrie a le plus souvent affaire aux systèmes G-L, G-S, L-S. Les systèmes hétérogènes polyphasés sont assez fréquents : G-L-S, G-S-S, L-S-S, G-L-S-S, etc.

Les procédés hétérogènes sont plus répandus dans la pratique industrielle que les procédés homogènes. En règle générale, l'étape hétérogène du procédé (le transfert de masse) a une nature diffusionnelle, alors que la réaction chimique se produit de façon homogène en milieu gazeux ou liquide. Mais il existe aussi des procédés

où la vitesse globale est déterminée par des réactions hétérogènes à l'interface G-L, G-S ou L-S.

Suivant les valeurs des autres paramètres du régime technologique, on distingue les procédés à basse et à haute température, catalytiques et non, sous vide, sous pression normale et sous pression élevée, à haute et à basse concentration des substances de départ. Mais une telle classification, usitée dans certains manuels consacrés à des fabrications chimiques isolées, est par trop compliquée pour notre cours général de technologie chimique.

Etant donné que les processus catalytiques se distinguent par une série de caractéristiques spécifiques relatives au mécanisme de leur déroulement et à la conception des appareils, il vaut mieux considérer à part les procédés non catalytiques et catalytiques. A chacune de ces classes de procédés répond un type déterminé de réacteurs.

Les transformations chimiques des corps s'accompagnent toujours, dans telle ou telle mesure, de processus thermiques. Les échangeurs de chaleur représentent une partie considérable des schémas technologiques de fabrication et ont, dans beaucoup de cas, une grande importance pour la construction du réacteur. En décrivant les principes fondamentaux de la technologie chimique, nous distinguerons donc les procédés exothermiques se déroulant avec dégagement de chaleur des procédés endothermiques qui absorbent de la chaleur. Il faut aussi distinguer les procédés relevant des domaines cinétiques et de diffusion. Les uns comme les autres peuvent être réversibles ou irréversibles.

D'après le type des réactions chimiques qui ont lieu, l'interaction des réactifs peut être homolytique (d'oxydoréduction) ou hétérolytique (acide-base). La classification des procédés tient également compte de l'existence des réactions chimiques simples, complexes-parallèles et complexes-consécutives, complexes-conjuguées.

En conformité avec la classification des procédés chimiques, ils seront considérés dans l'ordre suivant. D'abord on va exposer les principes les plus importants et valables pour tous les procédés: l'équilibre et la vitesse des procédés chimiques; puis on passera aux principes de simulation et de choix des réacteurs types, avant de parler des procédés et des réacteurs non catalytiques et des procédés catalytiques avec les réacteurs correspondants.

La division des productions chimiques en organiques et inorganiques, universellement admise autrefois, est aujourd'hui périmée, car on utilise les mêmes procédés et les mêmes appareils dans les deux cas. De plus, il est parfois difficile de faire une distinction nette entre corps organiques et corps inorganiques. Enfin, souvent on combine la fabrication de produits inorganiques avec celle de produits organiques dans une même usine. En étudiant les principes des procédés chimiques, on ne distingue donc pas les procédés « organiques » des « inorganiques ».

Suivant le caractère de leur déroulement, les procédés et les

appareils qui y sont utilisés peuvent être discontinus ou continus. Lors de la simulation des procédés chimiques et des réacteurs correspondants, un rôle déterminant revient à l'agitation des réactants. Il existe deux cas limites du mélange des réactants gazeux ou liquides avec les produits de la réaction. Dans le premier de ces cas le mélange est complet : le tourbillonnement est tellement fort que la concentration des réactants est la même dans tout le volume de l'appareil, depuis le point d'entrée du mélange initial jusqu'au point de sortie du mélange produit. Le second cas est le déplacement parfait lorsque chaque volume élémentaire du courant va parallèlement aux autres le long de tout l'appareil (horizontalement ou verticalement), sans former aucun mélange.

Dans les systèmes hétérogènes, on distingue entre procédés à courants parallèles, à contre-courant et à courants croisés. Ce classement est nécessaire pour déterminer la force motrice du procédé.

On voit donc que même la classification simplifiée des procédés, en usage dans le cours de technologie chimique, est compliquée, car elle se doit de refléter tous les aspects des différents procédés industriels.

3.3. Equilibre dans les procédés et rendement

Tout procédé chimique a pour base une transformation chimique d'un corps : réaction chimique. Théoriquement, toutes les réactions sont réversibles : elles peuvent, suivant les conditions, se dérouler dans le sens direct ou inverse. Mais il y en a beaucoup où l'équilibre est complètement déplacé dans le sens des produits, la réaction inverse étant pratiquement absente. Les procédés technologiques sont donc subdivisés en réversibles et irréversibles. Les procédés irréversibles n'ont qu'un sens.

Tous les processus réversibles tendent vers l'équilibre qui répond à l'égalité des vitesses des réactions directe et inverse : dans ce cas les proportions des constituants des systèmes en interaction demeurent inchangées, tant que les conditions du processus restent les mêmes. La variation des paramètres tels que température, pression, concentration des espèces réagissantes rompt l'équilibre. Alors, la réaction se produit dans un sens donné jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint. Quantitativement, l'état d'équilibre est défini par le *principe des masses agissantes* :

A température constante et à l'équilibre le rapport du produit des masses agissantes des corps issus de la réaction au produit des masses agissantes des corps initiaux est une constante : c'est la constante d'équilibre K.

En calculant K, on peut partir des pressions partielles des espèces présentes p_i, des concentrations C_i ou du nombre de moles N_i. Alors, on obtient respectivement K_p, K_C ou K_N. Nous considérerons les expressions pour les constantes d'équilibre sur l'exemple de la réaction

de synthèse

$$aA + bB \rightleftharpoons dD \pm \Delta H \qquad (a)$$

où a, b, d sont les coefficients stœchiométriques;
ΔH la chaleur de réaction à pression constante ($q_p = -\Delta H$).

On peut considérer une telle réaction comme une référence, car elle est typique des processus comme oxydation de SO_2 et de CO, absorption de plusieurs gaz (SO_3, SO_2, CO_2) par l'eau, synthèse de NH_3 et de HCl, préparation d'alcools, de composés macromoléculaires, etc.

Si les corps A, B et D sont des gaz, on a:

$$K_p = \frac{p_D^{*d}}{p_A^{*a}\, p_B^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \qquad (3.1)$$

où p_i^* sont les pressions partielles équilibrées de l'i-ième constituant.

Si l'on prend pour masse agissante les concentrations équilibrées, il vient:

$$K_C = \frac{[D]^{*d}}{[A]^{*a}\, [B]^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \qquad (3.1a)$$

alors que l'expression pour les nombres équilibrés de moles s'écrit:

$$K_N = \frac{N_D^{*d}}{N_A^{*a}\, N_B^{*b}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \qquad (3.1b)$$

Les constantes d'équilibre K_p, K_C et K_N sont liées entre elles par les relations simples:

$$K_p = K_C\,(RT)^{\Delta n} \qquad (3.2)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta n} \qquad (3.2a)$$

où T est la température absolue;
R la constante universelle des gaz;
P la pression totale du mélange gazeux;
Δn la variation du nombre de moles des corps gazeux intervenant dans la réaction.

Ainsi, pour la réaction (a)

$$\Delta n = d - (a + b) \qquad (3.3)$$

Si l'un des réactifs est pris en très grand excès (la concentration de l'eau lors de l'hydrolyse, la pression partielle de l'oxygène lors du grillage à l'air), la concentration (la pression partielle) de cette espèce excédentaire peut être considérée comme une constante. Dans ce cas, l'expression de la constante d'équilibre pour la réaction de

référence (a), dans laquelle l'espèce B est un excès, prend la forme:

$$K'_p = K_p p_B^{*b} = \frac{p_D^{*d}}{p_A^{*a}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \tag{3.4}$$

Un raisonnement analogue est valable pour l'équilibre hétérogène. Dans le cas des systèmes hétérogènes, on appelle *réversibles les processus où les corps ou l'énergie peuvent passer d'une façon spontanée d'une phase à l'autre dans les deux sens.* D'habitude, toutes les interactions hétérogènes se produisent à l'interface. Alors, tant que, par exemple, la phase solide existe dans une transformation hétérogène, la « concentration » de sa surface demeure pratiquement constante et entre, sous forme d'une correction, dans la constante d'équilibre. Ainsi, pour la réaction

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

$$K_p = \frac{p_{CO}^{*2}}{p_{CO_2}^{*}} = \left| \begin{array}{l} \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right. \tag{3.5}$$

Le calcul de la constante d'équilibre est effectué soit d'après les données expérimentales, soit, le plus souvent, par l'intermédiaire de l'affinité chimique normale

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \tag{3.6}$$

ou

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_C \tag{3.7}$$

où ΔG_T° et ΔF_T° sont respectivement les énergies libres à pression et à volume constants ou les potentiels isobares et isochores-isothermes.

Etant donné que

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \tag{3.8}$$

où ΔS_T° est la variation d'entropie du système au cours de la transformation chimique, on obtient, par résolution conjointe des équations (3.6) et (3.8), l'expression pour

$$\log K_p = \frac{T\Delta S_T^\circ - \Delta H_T^\circ}{19{,}1\, T} \tag{3.9}$$

où $19{,}1 = R \cdot 2{,}3 = 8{,}31 \cdot 2{,}3$.

Les constantes d'équilibre aux conditions standards pour un grand nombre de transformations chimiques figurent dans divers mémentos des grandeurs physico-chimiques sous forme de tables ou d'abaques.

L'influence des principaux paramètres du régime technologique sur l'équilibre est définie par le *principe de Le Chatelier* exprimant le deuxième principe de la thermodynamique:

Lorsqu'une action extérieure est exercée sur un système en équilibre, le système réagit de façon à intensifier les processus qui tendent à minimiser cette action.

Nous allons voir comment le principe de Le Chatelier s'applique à l'équilibre (a). Supposons que toutes les espèces intervenant dans cette réaction sont des gaz et que $\Delta n < 0$, la réaction s'accompagnant d'une diminution du volume des gaz. Les facteurs extérieurs pouvant déplacer l'équilibre sont : 1° la concentration des espèces en réaction ; 2° la température ; 3° la pression.

L'effet de la concentration est conforme au principe des masses agissantes, soit à l'expression pour la constante d'équilibre (3.1) ou (3.2). Pour déplacer l'équilibre vers la droite, il faut réduire la concentration du produit de la réaction D et élever la concentration des corps initiaux, pour faire croître le taux de transformation à l'équilibre.

L'effet de la température sur l'état d'équilibre est fonction du signe de l'effet thermique de la réaction. Lorsque $\Delta H > 0$ (réaction endothermique), l'élévation de la température fait croître la constante d'équilibre : l'équilibre se déplace dans le sens direct. Dans le cas où $\Delta H < 0$ (réaction exothermique), K_p diminue quand la température augmente, l'équilibre se déplaçant vers les corps de départ.

La pression n'agit sur l'équilibre que lorsque la réaction a lieu entre des gaz et que $\Delta n \neq 0$. Si le volume et la température du système demeurent inchangés, on a :

$$V\Delta P = \Delta nRT \tag{3.10}$$

soit

$$\Delta P \sim \Delta n \tag{3.11}$$

Quand $\Delta n > 0$, la pression, en augmentant, déplace l'équilibre vers la gauche (corps initiaux) ; le rendement à l'équilibre ($x_{\text{éq}}$) diminue. Lorsque $\Delta n < 0$, $x_{\text{éq}}$ augmente avec la pression.

En appliquant le principe de Le Chatelier à l'absorption exothermique hétérogène d'un constituant d'un mélange gazeux par un liquide, on peut se rendre compte que le taux d'absorption du gaz à l'équilibre augmente, si la température baisse et que la pression totale croisse. La même chose se produit quand la concentration de la phase liquide en corps absorbé diminue. Cette diminution de la concentration en corps absorbé peut être réalisée en évacuant le produit de la zone d'absorption par précipitation sous forme de cristaux solides.

La solubilité des solides dépend de l'effet thermique du processus de dissolution. Ce dernier étant endothermique, la solubilité augmente parallèlement à la température en conformité avec le principe de Le Chatelier.

La plus simple mesure de la vitesse et du caractère plus ou moins poussé d'un procédé est fournie par son *rendement* qu'on exprime,

suivant les conditions, sous forme de taux de transformation, de rendement à l'équilibre ou théorique ou de rendement effectif ou pratique.

Le *taux de transformation* ou *de conversion* x est le rapport du produit réellement obtenu G_r à la quantité maximale ou théorique G_m que l'on pourrait tirer d'une substance initiale donnée:

$$x = G_r/G_m \tag{3.12}$$

Pour les réactions chimiques, la quantité maximale de produit est stœchiométrique: autrement dit, on la déduit de l'équation de la réaction en tenant compte de la quantité de celui des corps de départ qu'on a en quantité insuffisante. Dans le cas des transferts de masse entre phases (sorption, désorption, évaporation, condensation), c'est la quantité de produit que renferme la phase de départ (phase gazeuse, s'il s'agit de l'adsorption...) qui est considérée comme maximale. Pour une réaction chimique, le taux de transformation est souvent défini comme le rapport du corps initial principal, réellement transformé en produit, à sa quantité totale.

Si, dans la formule (3.12), on remplace G_r par la quantité de produit obtenue à l'équilibre ($G_{éq}$), on aura le *rendement à l'équilibre* ou *théorique* $x_{éq}$:

$$x_{éq} = G_{éq}/G_m \tag{3.13}$$

Pour les processus irréversibles $x_{éq} = 1$, alors que dans le cas des phénomènes réversibles le rendement ou le taux de transformation à l'équilibre est toujours inférieur à l'unité ($x_{éq} < 1$), car l'équilibre s'installe au niveau d'une transformation incomplète des espèces réagissantes.

Usuellement, on détermine le rendement à l'équilibre en partant de la constante d'équilibre connue: dans chaque cas donné il est lié à cette dernière par une relation déterminée. Ainsi, pour la réaction gazeuse du type $A + B \rightleftarrows D$ (telle que $CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$), on a:

$$K_p = p_D^*/(p_A^* p_B^*) \tag{3.14}$$

Si la pression totale du mélange est P, la proportion de chaque constituant du mélange s'écrit p_A/P, p_B/P et p_D/P. A l'équilibre, la fraction équilibrée du produit final (le taux de transformation à l'équilibre) $p_D^*/P = x_{éq}$ et celle des corps de départ pour un mélange stœchiométrique $p_A^*/P = p_B^*/P = {}^1/_2\,(1 - x_{éq})$. En substituant les valeurs des pressions partielles dans (3.14), on obtient:

$$K_p = \frac{4x_{éq}}{(1-x_{éq})^2\,P} \tag{3.15}$$

ce qui veut dire que le taux de transformation à l'équilibre augmente avec la pression de telle sorte que la constante d'équilibre demeure inchangée.

Il est possible de démontrer d'une façon analogue que pour les réactions du type $A + B \rightleftarrows 2D$ ($Cl_2 + H_2 \rightleftarrows 2HCl$ par exemple):

$$K_p = \frac{4x_{éq}^2}{(1-x_{éq})^2} \qquad (3.16)$$

Méthodes d'accroissement de rendement. On peut agir sur le rendement en déplaçant l'équilibre dans les réactions réversibles par le jeu de valeurs de la température, de la pression et de la concentration.

Il découle des équations (3.15) et (3.16) que dans le premier cas la réaction s'accompagne d'une diminution de volume, le taux de transformation à l'équilibre augmentant avec la pression en conformité avec le principe de Le Chatelier, tandis que dans le deuxième cas le volume du mélange réactionnel ne varie pas, le rendement ne dépendant pas de la pression.

L'effet de la température sur le rendement à l'équilibre est fonction, de même que dans le cas de la constante d'équilibre, du signe de l'effet thermique de réaction.

Pour évaluer l'effet de la concentration sur le rendement, il vaut mieux utiliser le rendement qui caractérise le mieux un procédé technologique réversible, servant de mesure de sa vitesse.

On appelle *rendement effectif ou pratique* x_{eff} *le rapport du produit réellement obtenu* G_r *à sa quantité qui serait obtenue à l'état d'équilibre* ($G_{éq}$). Ce rendement est exprimable en fractions d'unité ou en pour cent:

$$x_{eff} = \frac{G_r}{G_{éq}} 100 = \frac{G_r}{G_m x_{éq}} 100 \qquad (3.17)$$

On peut calculer le rendement (ou le taux de transformation) par rapport à tous les corps initiaux subissant telles ou telles transformations ou bien par rapport à un seul corps en réaction. Nous allons voir comment on calcule le rendement pratique ou le taux de transformation pour la réaction irréversible

$$aA + bB \rightarrow dD \qquad (b)$$

1° Si les corps initiaux A et B sont pris en proportions stœchiométriques, le taux de transformation s'écrit:

$$x = x_{eff} = \frac{G_{D_r}}{G_A + G_B} = \frac{G_{D_r}}{G_{A_0} + G_{B_0} + G_{D_0}} \qquad (3.18)$$

où G_A et G_B sont les quantités de corps de départ;

G_{A_0} et G_{B_0} les quantités de corps de départ n'ayant pas réagi (contenues dans le mélange réactionnel à la sortie de l'appareil);

G_{D_r} la quantité de produit obtenu.

Toutefois, pour calculer x_{eff} des systèmes homogènes gazeux ou

liquides, il n'est pas nécessaire de connaître les masses des espèces réagissantes : on peut très bien utiliser les concentrations des corps initiaux n'ayant pas réagi et des produits dans le mélange issu de la réaction. La quantité de tout corps G dans un volume donné v est égale au produit de la concentration de ce corps G par le volume, soit

$$G_{A_0}=C_{A_0}v, \quad G_{B_0}=C_{B_0}v, \quad G_{D_r}=C_{D_r}v$$

On peut donc, après avoir mesuré la concentration des espèces réagissantes C_{A_0} et C_{B_0} et celle du produit C_{D_r} à la sortie de l'appareil, représenter le taux de transformation en tant que rapport des concentrations en masse :

$$x_{\text{eff}}=\frac{C_{D_r}}{C_{A_0}+C_{B_0}+C_{D_r}} \tag{3.19}$$

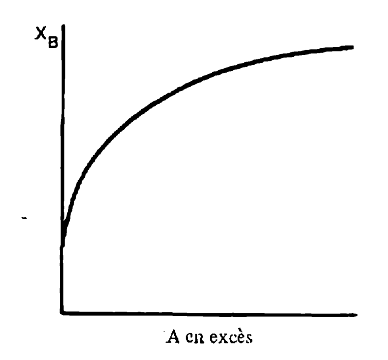


Fig. 12. Effet de l'excès de l'un des constituants sur le rendement en produit par rapport à l'autre constituant (P, T, τ = const)

2° Si, dans une réaction irréversible (b), la quantité d'une des espèces (A par exemple) est supérieure à sa quantité théorique, le rendement en corps B augmente et le rendement en corps A diminue, toutes les autres conditions étant égales. L'industrie se sert de ce phénomène lorsque de deux espèces réagissantes l'une (B) est chère ou difficile à trouver, alors que l'autre (A) est, par contre, bon marché et aisément accessible. En augmentant la concentration en espèce A peu chère on assure une utilisation plus complète de l'espèce B plus coûteuse en obtenant un rendement plus élevé en produit fini par rapport à B (fig. 12). Les rendements relatifs à A et à B pour la réaction (b) sont calculés à l'aide des équations

$$x_A=x_{\text{eff}_A}=\frac{G_{D_r}}{G'_A+G'_B} \quad \text{et} \quad x_B=x_{\text{eff}_B}=\frac{G_{D_r}}{G'_A+G'_B} \tag{3.20}$$

où G'_B est déduite de la consommation réelle de l'espèce A en utilisant la proportion stœchiométrique ;
G'_A est déduite de la quantité réelle de l'espèce B.

S'il s'agit d'une réaction de synthèse en phase gazeuse on remplace les quantités massiques dans les formules (3.20) par les pressions partielles ou par les concentrations en volume des gaz correspondants.

3° Pour la réaction réversible

$$aA + bB \rightleftarrows dD$$

les espèces réagissantes étant prises en proportions stœchiométriques, le rendement effectif est plus élevé que le rendement théorique, car la quantité du produit de la réaction à l'état d'équilibre

$$G_{D_{éq}} < G_A + G_B \quad (3.21)$$

$$x_{eff} = \frac{G_{D_r}}{G_{D_{éq}}} = \frac{G_{D_r}}{(G_A + G_B)\, x_{éq}}.$$

De cette façon, on peut déduire l'équation pour toute réaction afin de connaître son rendement. Ce dernier dépend, en règle générale, de très nombreux paramètres ou, en d'autres termes, est une fonction non linéaire de nombreuses variables:

$$x = \varphi\,(T,\ P,\ \tau,\ C_A,\ C_B,\ C_D,\ \ldots) \quad (3.22)$$

sa détermination théorique étant par trop laborieuse. Usuellement, le rendement en produit fini est calculé à partir des données pratiques et utilisé pour comparer entre elles plusieurs fabrications d'un même type qui suivent des schémas différents ou sont réalisées dans des usines différentes.

Le rendement d'un procédé, ainsi que son bilan matières (consommation de matières premières par unité de masse du produit fini) et le prix de revient des produits, caractérise le degré de perfection du procédé et détermine, pour l'essentiel, son effet économique. Une fabrication est d'autant mieux organisée et ses résultats économiques sont d'autant meilleurs que son rendement est plus proche de l'unité et que le bilan matières est plus voisin des proportions stœchiométriques.

Pour certaines fabrications dont la cinétique est encore mal connue, le rendement est la seule mesure disponible de la vitesse et de l'efficacité du procédé.

3.4. Vitesse de procédé

La vitesse d'un procédé détermine le rendement horaire des appareils et leur nombre dans le schéma de procédé. La vitesse globale résulte de la combinaison des vitesses des réactions directe, inverse et secondaires, de celle de la diffusion des espèces de départ vers la zone réactionnelle et des produits de réaction sortant de cette zone, ainsi que de l'intensité de l'apport et de l'évacuation de chaleur. La contribution des composantes thermiques et diffusionnelles est essentiellement fonction du type et de la constitution du réacteur dans lequel le procédé concerné est réalisé. Il ne faut pas oublier que la vitesse du procédé ne peut être supérieure à celle de la réaction chimique qui est fonction de la nature des espèces réagissantes, de la température, des catalyseurs employés, et ainsi de suite: la vitesse de réaction est la limite vers laquelle la vitesse de procédé ne peut

que tendre. C'est la constitution de l'appareil qui détermine pour l'essentiel la différence entre les deux vitesses.

En conformité avec le principe des masses agissantes, le taux de transformation (le rendement) x et la quantité totale de produit G obtenu en fonction du temps varient suivant une courbe logarithmique ascendante que l'on a représentée fig. 13. La courbe descendante montre la variation dans le temps de la vitesse u et de la force motrice de procédé ΔC. Les quantités de produits G_1 et G_i, ainsi que les accroissements de rendement Δx_1 et Δx_i pour les laps de temps égaux τ_1 et τ_i, varient de plusieurs fois entre le début et la fin du procédé. La vitesse globale de procédé, dont la valeur initiale est u_1, devient insignifiante (u_i) au voisinage de l'équilibre. On comprend qu'un procédé réel ne peut être conduit avec une vitesse aussi petite. Voilà pourquoi on s'applique à éloigner le plus de leur état d'équilibre tous les processus réversibles. Pratiquement, la vitesse d'un procédé est calculée en utilisant la constante de vitesse de procédé k ou à partir du rendement pratique.

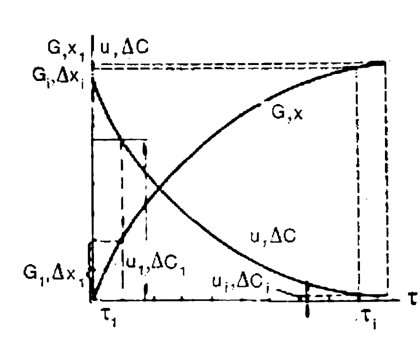


Fig. 13. Cinétique d'une transformation selon le principe des masses agissantes (P, T = const) :
G — quantité totale de produit obtenu ; x — rendement en produit ; u — vitesse de procédé ; ΔC — force motrice de procédé ; τ — temps

Si l'équation cinétique (formule principale de la vitesse) du procédé est connue, il vaut mieux, pour évaluer l'intensité de fonctionnement des réacteurs et pour effectuer toutes sortes de calculs technologiques, se servir de la constante de vitesse de procédé k qu'on appelle, dans le cas des procédés hétérogènes, *coefficient de transfert de masse*. D'habitude, ce coefficient est exprimé en kilogrammes de la substance qui a traversé 1 m² d'interface séparant les phases en réaction en une heure, la différence entre les concentrations réelle et équilibrée étant égale à 0,1 MPa ($\sim$1 atm) (ou à 1 kg par mètre cube de phase gazeuse ou liquide). La constante k est donc mesurée en kg/(m²·h·Pa) ou en kg·m³/(m²·h·kg) = m/h. La constante de vitesse de procédé ne dépend pas du temps τ ni de la concentration des espèces réagissantes C : elle n'est fonction que de la température T.

Principales formules de la vitesse de procédé. Sous sa forme générale, la vitesse d'un procédé est caractérisable par la variation dans le temps de la quantité croissante du produit désiré, de sa concentration ou de la quantité décroissante (ou de la concentration) d'une des espèces initiales. Les quantités peuvent être exprimées en unités de volume ou de masse et les concentrations en fractions d'unité ou en pour cent, en moles par unité de volume ou de masse,

en pressions partielles. Pour la description mathématique de la vitesse, on utilise souvent la variation dans le temps du taux de transformation (du rendement). Si la quantité ou la concentration du produit présente une variation linéaire dans le temps, ce qui répond aux conditions du mélange complet (v. p. 91), pendant le temps s'écoulant entre τ_1 et τ_2 la masse du produit et sa concentration augmentent respectivement de G_1 à G_2 et de C_1 à C_2. Alors, la vitesse de procédé est donnée par

$$u_G = \frac{G_2 - G_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta G}{\Delta\tau} \quad \text{ou} \quad u_C = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \tag{3.23}$$

Si le temps est compté à partir de $\tau_0 = 0$ et que $G_1 = 0$ et $C_1 = 0$, $u_G = G/\tau$, $u_C = C/\tau$. Dans le cas où la variation de G et de C dans le temps n'est pas linéaire, la vitesse réelle du procédé à chaque instant donné est définie comme

$$u_G = \frac{dG}{d\tau} \quad \text{et} \quad u_C = \frac{dC}{d\tau} \tag{3.24}$$

La vitesse de procédé est aussi exprimable par la variation du taux de transformation x, soit

$$u = \frac{dx}{d\tau} \tag{3.25}$$

Nous l'avons déjà fait remarquer: l'expression pour la vitesse vraie du procédé dépend pour beaucoup du type du réacteur dans lequel tel ou tel procédé est effectué.

Les réacteurs chimiques seront considérés en détails dans le *Chapitre 4*. Pour comprendre d'une façon générale le problème de la vitesse des procédés technologiques, il suffit d'avoir une idée des réacteurs fonctionnant en continu et en discontinu, des réacteurs à courant parallèle, proches des appareils de déplacement (sans mélange des réactifs) et des réacteurs à mélange (avec agitation énergique des réactifs).

Nous ne considérerons donc les principales formules de la vitesse de procédé que sous leur forme générale.

1° Pour les transformations homogènes et les processus hétérogènes dans le cas où l'aire interfaciale est inconnue,

$$u = kv\Delta C \quad \text{ou} \quad u = k\Delta C \tag{3.26}$$

2° Pour les processus hétérogènes (transformation d'état des corps) à l'aire interfaciale connue, l'expression de la vitesse de procédé est analogue à l'*équation de Newton* pour la transmission de chaleur :

$$u = kF\Delta C \tag{3.27}$$

k étant la constante de vitesse de procédé;
ΔC la force motrice de procédé;
F la surface de contact des phases réagissantes dans le système hétérogène;
v le volume réactionnel.

La *constante* (le *coefficient*) *de vitesse de procédé* est une grandeur complexe. Elle ne dépend pas que des propriétés chimiques des corps en réaction, mais aussi de leurs caractéristiques physiques, de la construction de l'appareil, des conditions hydrodynamiques du procédé (vitesses des courants, degré d'agitation), de la diffusion des espèces réagissantes et des produits de la réaction. Dans les procédés homogènes avec une bonne agitation, la diffusion est très rapide et n'a pratiquement aucun effet sur la vitesse totale. Par contre, dans les procédés hétérogènes la diffusion est, dans la plupart des cas, l'étape la plus lente qui détermine la vitesse globale de tout le processus. Voilà pourquoi, dans ce dernier cas, la constante de vitesse de procédé s'écrit:

$$k = D/\delta \qquad (3.28)$$

où D est le coefficient de diffusion;
δ l'épaisseur de la couche de diffusion qui dépend de plusieurs variables.

Si le procédé relève du domaine de transition, la constante de vitesse doit prendre en compte aussi bien les étapes diffusionnelles (D) que les étapes cinétiques (k_1), d'où il vient:

$$k = \frac{k_1 D/\delta}{k_1 + D/\delta} = \frac{k_1 D}{D + k_1\delta} \qquad (3.29)$$

ce qui répond à un ralentissement supplémentaire du procédé.

Les technologistes s'efforcent donc toujours de faire passer un processus hétérogène du domaine de diffusion ou de transition dans le domaine cinétique par agitation énergique des réactifs.

Parfois, on trouve les valeurs de k ou les formules permettant son calcul dans certains mémentos. Mais le plus souvent on détermine k en procédant à des expériences spéciales.

La *force motrice de procédé* ΔC est définie, pour les réactions homogènes, comme le produit des concentrations des espèces réagissantes à un instant donné. Ainsi, pour la synthèse

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

la vitesse de la réaction directe peut être exprimée à l'aide de la formule

$$\vec{u}_1 = \vec{k} C_{I_2} C_{H_2} \qquad (3.30)$$

C_{I_2} et C_{H_2} étant les concentrations instantanées de I_2 et H_2 dans le mélange gazeux;
$\vec{k}$ la constante de vitesse de la réaction directe.

Alors, la vitesse de la synthèse de l'iodure d'hydrogène se traduit par

$$u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2 = k\Delta C \qquad (3.31)$$

où $\Delta C = C_{I_2}C_{H_2}$ est la force motrice de procédé;
k la constante de vitesse qui peut être de loin inférieure à $\vec{k}$ par suite du ralentissement dû à la diffusion;
$\overleftarrow{u}_2$ la vitesse de la réaction inverse.

Pour les calculs, la force motrice est exprimée par les concentrations initiales des espèces réagissantes et par leur taux de transformation. Au voisinage de l'état d'équilibre, on utilise à cet effet non pas les concentrations globales des corps en réaction, mais la différence entre la concentration réelle C et la concentration équilibrée C^* de l'espèce concernée, soit $(C - C^*)^n$ où n est l'ordre de la réaction.

Pour le transfert de masse à un instant donné, la force motrice de procédé s'écrit:

$$\Delta C = C - C^* \qquad (3.32)$$

C étant la concentration réelle de l'espèce en question dans la phase de départ (par exemple dans la phase gazeuse lors de l'absorption);
C^* la concentration équilibrée dans la phase de départ (pour l'absorption, c'est la pression partielle du constituant absorbé au-dessus de la solution).

La forme concrète de la formule servant à déterminer la force motrice d'un procédé dépend aussi pour beaucoup de la conception de l'appareil, notamment de l'agitation des corps réagissants. Si dans les réacteurs sans agitation (à déplacement parfait) ou avec une faible agitation la concentration des espèces en réaction ou ΔC varie dans le temps suivant une loi logarithmique (fig. 13), dans les appareils assurant une agitation parfaite (mélange complet) la concentration des espèces réagissantes et des produits de la réaction est voisine d'une valeur constante en tout point de l'espace réactionnel. L'équation (3.32) est donc valable pour le calcul de la force motrice dans les appareils à agitation parfaite. Pour les appareils à déplacement parfait, le calcul de ΔC selon l'équation (3.32) est impossible, car C et C^* varient sans cesse au cours du processus suivant une loi logarithmique. La variation de concentration des espèces n'est pas la même pour les procédés à courants parallèles, à contre-courant et à courants croisés. Les formules correspondantes pour la force motrice diffèrent donc les unes des autres. La figure 14 montre le sens du déplacement des phases réagissantes dans un appa-

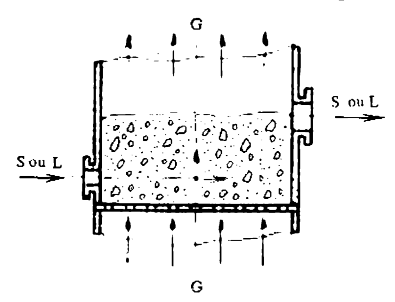
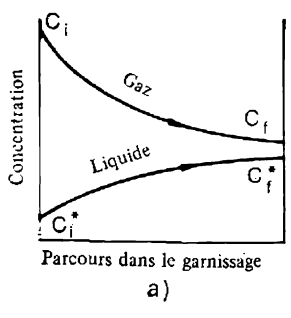


Fig. 14. Courants croisés en lit fluidisé (systèmes G-L ou G-S)

reil à courants croisés pour un système hétérogène gaz-liquide.

L'allure de la variation de la force motrice pour les procédés à courants parallèles et à contre-courant est montrée fig. 15. Dans le procédé à courants parallèles, la force motrice $\Delta C = C - C^*$ varie d'une façon irrégulière avec le temps qui est fonction de la distance que les réactifs parcourent ensemble dans l'appareil. Dans le cas considéré, le temps de séjour dépend de la hauteur du garnissage de la colonne (H), le temps étant proportionnel à la hauteur. La valeur de ΔC est grande à l'entrée de l'appareil et devient voisine



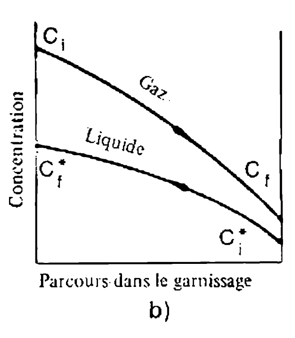


Fig. 15. Variation des concentrations lors de l'absorption d'un gaz par un liquide en courants parallèles (*a*) et en contre-courant (*b*):

C_i et C_f — concentrations initiale et finale de l'espèce absorbée dans le gaz; C_i^* et C_f^* — concentrations initiale et finale à l'équilibre de l'espèce absorbée au-dessus de sa solution

de zéro à la sortie. Ainsi, la vitesse du procédé à courants parallèles n'est pas non plus la même en différents points de l'appareil. Dans un procédé à contre-courant, la force motrice présente une variation moins considérable dans le temps. Si, dans les procédés à courants parallèles, vers la fin du processus $C_f^* < C_f$ pour une même valeur de ΔC, dans le cas du contre-courant $C_f^* > C_f$, ce qui veut dire que le rendement est beaucoup plus élevé dans ce dernier cas. On a donc toujours tendance à organiser un procédé de façon à avoir un contre-courant. L'équicourant n'est employé que là où on ne peut s'en passer. Ainsi, quand on procède à la pulvérisation d'un solide finement réduit ou d'un liquide dans le courant d'un gaz, c'est toujours un procédé à courants parallèles, mais la surface de contact des phases est alors très grande. On rencontre de tels procédés dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le craquage des produits pétroliers, etc. Le séchage des matériaux inflammables se fait également dans les sécheurs à courants parallèles, car, s'il y avait contre-courant, la substance déshydratée entrerait en contact avec les gaz chauds, ce qui pourrait provoquer une inflammation, voire une explosion.

Comme on peut le voir sur la figure 15, la concentration des espèces réagissantes varie dans le temps suivant des courbes loga-

rithmiques dans les deux cas (équicourant et contre-courant). Par conséquent, la force motrice moyenne de procédé ΔC_{moyen} est déduite en tant que moyenne logarithmique des forces motrices initiale ΔC_{i} et finale ΔC_{f} d'après la formule

$$\Delta C_{\text{moyen}} = \frac{\Delta C_{\text{i}} - \Delta C_{\text{f}}}{2{,}3 \log \dfrac{\Delta C_{\text{i}}}{\Delta C_{\text{f}}}} \tag{3.33}$$

Dans le cas d'un processus d'absorption, la formule (3.33) prend les formes suivantes :

a) pour l'équicourant

$$\downarrow\downarrow \Delta C_{\text{moyen}} = \frac{(C_{\text{i}} - C_{\text{i}}^{*}) - (C_{\text{f}} - C_{\text{f}}^{*})}{2{,}3 \log \dfrac{C_{\text{i}} - C_{\text{i}}^{*}}{C_{\text{f}} - C_{\text{f}}^{*}}} \tag{3.34}$$

b) pour le contre-courant

$$\uparrow\downarrow \Delta C_{\text{moyen}} = \frac{(C_{\text{i}} - C_{\text{f}}^{*}) - (C_{\text{f}} - C_{\text{i}}^{*})}{2{,}3 \log \dfrac{C_{\text{i}} - C_{\text{f}}^{*}}{C_{\text{f}} - C_{\text{i}}^{*}}} \tag{3.35}$$

Dans le cas des courants croisés, la concentration dans la phase absorbante varie suivant une courbe logarithmique, tandis que la concentration dans le gaz est fonction aussi bien de la hauteur que de la section de l'appareil. Cela rend très complexe la variation de force motrice : on la trouve à l'aide de formules approchées. Ainsi, pour l'absorption,

$$\overset{\uparrow}{\underset{|}{-}}\!\rightarrow \Delta C_{\text{moyen}} = \frac{(C_{\text{i}} - C_{\text{i}}^{*}) - (C_{\text{i}} - C_{\text{f}}^{*})}{2{,}3 \log \dfrac{C_{\text{i}} - C_{\text{i}}^{*}}{C_{\text{i}} - C_{\text{f}}^{*}}} - \frac{C_{\text{i}} - C_{\text{f}}}{2} \tag{3.36}$$

Les formules pour le calcul de la force motrice de procédé sont analogues à (3.33)-(3.36) quand il s'agit du transfert de masse dans les systèmes G-S, G-L et L-L. Les procédés à courants croisés sont les plus énergiques, car les valeurs de ΔC, de F et de k_{v} sont plus élevées que dans les procédés à contre-courant correspondants.

En ce qui concerne les processus irréversibles dans les appareils à bonne agitation, la force motrice moyenne ΔC_{moyen} y est égale à la force motrice à la sortie de l'appareil, soit $\Delta C_{\text{moyen}} = \Delta C_{\text{f}}$. A son tour, ΔC_{f} peut être définie comme le produit des concentrations finales des réactifs élevées aux puissances correspondantes. Pour la réaction de référence (a) (v. p. 53) qui ne se produit que dans le sens direct,

$$\Delta C_{\text{f}} = (C_{\text{A}_{\text{f}}})^{a} (C_{\text{B}_{\text{f}}})^{b} \tag{3.37}$$

où $C_{\text{A}_{\text{f}}}$ et $C_{\text{B}_{\text{f}}}$ sont les concentrations des espèces A et B à la sortie du réacteur.

Dans les réactions réversibles, ΔC_f est le produit des différences entre les concentrations des réactifs à la sortie du réacteur et les concentrations équilibrées C_A^* et C_B^* dans des conditions données. Pour la réaction réversible (a),

$$\Delta C_f = (C_{A_f} - C_A^*)^a \ (C_{B_f} - C_B^*)^b \tag{3.38}$$

Les concentrations équilibrées sont déduites de l'équation (3.1a):

$$C_A^* = \sqrt[a]{\frac{1}{K} \frac{(C_D^*)^d}{(C_B^*)^b}} \quad \text{et} \quad C_B^* = \sqrt[b]{\frac{1}{K} \frac{(C_D^*)^d}{(C_A^*)^a}} \tag{3.39}$$

La *surface de contact* des corps interagissant dans un système hétérogène est fonction des conditions hydrodynamiques du procédé. L'agitation étant énergique, la surface de contact dans les systèmes G-S et L-S est égale, à la limite, à la surface de toutes les particules solides plongées dans le gaz ou dans le liquide. Dans les systèmes G-L et L-L (non miscibles) fortement tourbillonnés, la détermination de la surface de contact réelle n'est pas possible.

Si la surface réelle de contact des phases en réaction est difficile à déterminer, on substitue dans la formule (3.27) une grandeur conventionnelle numériquement égale, par exemple, à l'aire de section de l'appareil, à la surface de tous ses plateaux ou du garnissage baignant dans le liquide, etc. Dans ce cas, la constante de vitesse de procédé devient elle aussi une grandeur conventionnelle.

Accélération des procédés. Un des principaux soucis du technologiste est l'utilisation de tous les moyens pour accélérer le déroulement des procédés ou, ce qui revient au même, pour intensifier le fonctionnement des appareils. Les formules (3.26) et (3.27) montrent qu'on peut l'obtenir en augmentant les paramètres déterminants ΔC, F et k. D'habitude, il existe toujours plusieurs voies pour les augmenter, dont on choisit la plus rationnelle qui, dans les conditions d'un procédé concret, demande le moins de frais.

L'*augmentation de la constante de vitesse de procédé* (*du coefficient de transfert de masse*) est possible, essentiellement, suivant trois voies: 1° élévation de la température du système en réaction; 2° emploi de catalyseurs pour les procédés se déroulant dans le domaine cinétique; 3° intensification de l'agitation des masses réagissantes (tourbillonnement du système) dans les procédés limités par le transfert entre phases.

1° L'*élévation de température* fait considérablement croître la constante de vitesse de réaction, alors que le coefficient de diffusion augmente bien moins. Comme la constante de vitesse de procédé est une grandeur résultante qui dépend des valeurs des constantes de vitesse des réactions directe, inverse et parasites et de celles des coefficients de diffusion, k augmente, tant que la température n'a pas atteint une certaine limite. La température limite d'augmentation de k est celle pour laquelle la vitesse de la réaction inverse ou des réactions parasites commence à devenir importante.

Pour la plupart des procédés relevant du domaine cinétique, la constante de vitesse de réaction est fonction de la température et s'exprime par l'*équation d'Arrhenius*

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3.40}$$

à laquelle on donne usuellement, dans les calculs, la forme logarithmique :

$$\log k = \log k_0 - \frac{E}{2{,}3\,RT} \tag{3.41}$$

ou bien

$$\log k = A - \frac{B}{T} \tag{3.42}$$

ou encore, pour deux températures différentes,

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{,}3\,R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \tag{3.43}$$

où k, k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de réaction pour les températures absolues correspondantes T, T_1 et T_2 ;
e la base des logarithmes naturels ;
E l'énergie d'activation qui est l'énergie minimale que les molécules doivent posséder, pour que la réaction se produise, en J/mol ;
R la constante universelle des gaz, en J/(mol·deg).

Ainsi, connaissant les valeurs de E et de k_1, on peut déterminer k_2 pour toute autre température T_2 dans le domaine où E demeure constante et puis calculer le coefficient de température de la vitesse de réaction. Le coefficient de température étant connu, on peut trouver l'énergie d'activation à l'aide de l'équation (3.43). Mais le coefficient de température n'est pas constant, il diminue considérablement quand la température monte.

Les équations (3.40) et (3.42) montrent que la vitesse de la réaction directe doit toujours augmenter avec la température. Or, en pratique, on ne peut, dans tous les cas, élever infiniment la température pour intensifier le procédé.

Ainsi, dans tous les processus exothermiques réversibles le rendement à l'équilibre baisse quand la température monte. A une certaine température, la cinétique du processus entre en contradiction avec sa thermodynamique (malgré l'augmentation de la vitesse du processus direct, le rendement se trouve limité par l'équilibre) (fig. 16).

A basses températures, le taux de transformation x est déterminé par la vitesse du processus direct $\overrightarrow{u_1}$ (k_1) : il croît parallèlement à la température T. A hautes températures, la vitesse du processus inverse $\overleftarrow{u_2}$ (k_2) augmente plus vite que u_1 et le taux de transformation

x limité par l'équilibre diminue lorsque T augmente. Pour telles ou telles conditions données du procédé, il existe une température optimale T_{opt} à laquelle correspond la plus grande vitesse globale de processus $u = \vec{u}_1 - \overleftarrow{u}_2$ et le taux de transformation maximal x_{max}. C'est le cas des courbes représentant les procédés d'oxydation du dioxyde de soufre, de synthèse de l'ammoniac, etc.

Parfois, surtout pour ce qui concerne la technologie des substances organiques, la vitesse globale de procédé passe par un maxi-

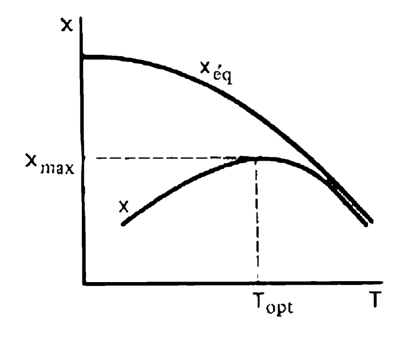


Fig. 16. Rendement en fonction de la température pour une réaction réversible exothermique (P, T, τ = const)

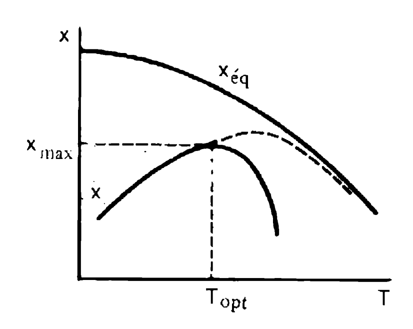


Fig. 17. Rendement en fonction de la température pour une transformation accompagnée de réactions parasites (P, T, τ = const)

mum (fig. 17) à une température inférieure à celle que l'on observe à l'équilibre (v. fig. 16), car l'élévation de température favorise de plus en plus les réactions secondaires aux dépens de la réaction principale. Alors, le taux de transformation maximal x_{max} est moins élevé que celui qu'on aurait s'il y avait limitation par les conditions de l'équilibre (branche en pointillés). Une telle allure est caractéristique des courbes des procédés de synthèse du méthanol, des alcools supérieurs et de nombreux autres.

D'autre part, l'élévation de température est limitée par la résistance thermique des réactifs et des matériaux dont sont faits les réacteurs. Compte tenu de toutes ces contraintes, on maintient, dans les appareils, une température économiquement raisonnable qui est, en règle générale, inférieure à la température technologiquement optimale.

2° Les *catalyseurs positifs* accélèrent les réactions chimiques du fait de remplacer un processus à une étape qui demande une énergie d'activation élevée, par un processus à plusieurs étapes exigeant une moindre énergie d'activation. Les catalyseurs n'accélérant pas les étapes de diffusion, on ne les emploie que pour les procédés qui s'effectuent dans le domaine cinétique.

3° L'*agitation* fait croître la constante de vitesse de procédé en substituant la diffusion turbulente à la diffusion moléculaire.

Cela réduit la résistance à la diffusion qui empêche l'interaction des réactifs. L'agitation est donc utile dans le cas de procédés relevant du domaine de diffusion. L'agitation est intensifiée jusqu'à ce que k ne cesse de dépendre du coefficient de diffusion, le procédé passant du domaine de diffusion au domaine cinétique.

Dans les procédés homogènes, l'agitation égalise les concentrations dans le volume réactionnel, renforce et augmente le nombre de collisions entre les molécules réagissantes. Dans les systèmes hétérogènes, l'agitation remplace la diffusion moléculaire lente qui limite la vitesse globale de procédé par la diffusion convective plus rapide. Alors, dans la couche laminaire assez épaisse qui sépare les phases en interaction apparaissent des zones de turbulence qui rendent le transfert des réactifs plus rapide.

Outre cela, l'agitation se traduit, dans la majorité des cas, par un développement de la surface des phases en réaction, ce qui contribue également à accélérer le procédé.

L'*augmentation de la force motrice* d'un procédé est possible par 1° élévation de la concentration des espèces réagissantes dans les matières premières; 2° élévation de pression; 3° évacuation des produits de la réaction du volume réactionnel; 4° déplacement de l'équilibre par changement de température et de pression.

Dans tous les cas, la force motrice de procédé est exprimée par la différence des concentrations réelles C et équilibrées C^* des espèces réagissantes $(C - C^*)$. On peut donc augmenter la force motrice en faisant croître C ou en faisant décroître C^*, ou encore par variation simultanée des deux grandeurs dans les sens correspondants.

1° L'*élévation de la concentration* des espèces réagissantes dans la matière première fait croître ΔC. La méthode choisie pour élever la concentration dépend de l'état d'agrégation de la substance servant de matière première. Le procédé par lequel on augmente la teneur d'une matière première en son constituant utile est dit *enrichissement* ou *concentration* (v. p. 29).

2° L'*élévation de pression* dans un système comportant une phase gazeuse équivaut, au fond, à augmenter la concentration en constituant gazeux. Une pression élevée et très élevée est utilisée lorsque l'augmentation de la concentration devient impossible ou non rationnelle: c'est le cas dans la synthèse de l'ammoniac, dans la fabrication de l'acide nitrique, du méthanol, etc.

Considérons l'effet de la pression sur la force motrice de procédé. Si la réaction est irréversible ou éloignée de l'équilibre (la réaction de référence $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = d\mathrm{D}$ par exemple), la force motrice de procédé, exprimée à l'aide des pressions partielles des réactifs, est de la forme:

$$\Delta p = p_{\mathrm{A}}^{a} p_{\mathrm{B}}^{b} \tag{3.44}$$

Si P est la pression totale du mélange et N_{A} et N_{B} respectivement les proportions des espèces A et B, leurs pressions partielles s'écri-

vent :

$$p_A = N_A P \quad \text{et} \quad p_B = N_B P \tag{3.45}$$

L'équation de la vitesse de procédé est :

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k' P^{a+b} \tag{3.46}$$

Par conséquent, la vitesse d'une réaction en phase gazeuse est proportionnelle à la pression totale du mélange élevée à la puissance égale à l'ordre de la réaction (fig. 18). L'équation (3.46) et la figure 18 montrent que la vitesse augmente le plus rapidement dans le cas de réactions présentant un ordre élevé.

Fig. 18. Effet de la pression sur la vitesse des réactions en phase gazeuse suivant leur ordre n

Pour les processus hétérogènes d'adsorption, d'absorption, de condensation, etc., la force motrice du procédé et, par conséquent, sa vitesse sont proportionnelles à la pression du gaz :

$$u = k'FP \tag{3.47}$$

3° L'*évacuation des produits de la réaction de la zone d'interaction* se traduit par une augmentation de la vitesse globale de réaction $u = \overrightarrow{u}_1 - \overleftarrow{u}_2$ due à la diminution de $\overleftarrow{u}_2$ ou par un accroissement de la force motrice de procédé par suite de la réduction de la concentration équilibrée C^*. Cette méthode est principalement appliquée aux processus homogènes. L'évacuation du produit fini à partir du mélange gazeux se fait par condensation ou par absorption (adsorption) sélective. Pour le faire, dans de nombreux procédés on fait sortir des appareils réactionnels le mélange gazeux constitué du produit de la réaction et des substances initiales et on l'y renvoie après en avoir extrait le produit. Parmi ces procédés à recyclage, on peut citer, par exemple, les synthèses de l'ammoniac et des alcools.

Dans les mélanges liquides homogènes, la séparation et l'évacuation des produits de la réaction peuvent se faire par cristallisation, évaporation ou adsorption sur adsorbant solide.

4° Le *déplacement de l'équilibre par changement de température et de pression* est une des techniques les plus répandues d'augmentation de la force motrice.

Dans tous les cas où il y a sorption d'un constituant gazeux, les technologistes s'appliquent à élever la pression et à baisser la température, car alors la concentration réelle de ce constituant dans le mélange augmente et sa concentration équilibrée diminue. Lors

de la désorption (vaporisation) d'un corps gazeux à partir d'un sorbant liquide ou solide, on élève, au contraire, la température et on abaisse la pression jusqu'à créer un vide poussé.

L'*augmentation de la surface de contact* des phases dans les systèmes hétérogènes est aussi une méthode répandue pour élever la vitesse des procédés technologiques. Suivant le type du système hétérogène (G-L, G-S, L-S, L-L, S-S), on applique des techniques diverses qui déterminent, pour l'essentiel, le type et la constitution de l'appareil.

Dans tous les systèmes, on s'efforce de développer la surface de la phase la plus condensée — solide dans les systèmes G-S, L-S et liquide dans le système G-L — afin de rendre plus grande la surface de contact des phases. La surface de la phase solide peut être développée en broyant la matière première ou en rendant les morceaux ou les granules (grains) du matériau solide plus poreux. Dans ce dernier cas, c'est la surface interne des particules solides (la surface des pores) qui se trouve très sensiblement augmentée. Cette surface interne est parfois des centaines de fois plus étendue que la surface externe du grain.

Ensuite, il est nécessaire de mélanger le matériau solide au gaz ou au liquide, ce qu'on fait au moyen d'agitateurs mécaniques ou pneumatiques, de tuyères et de buses destinées à pulvériser les matières à grains fins. On applique aussi la technique de lit filtrant ou de lit fluidisé (fluidifié).

Pour augmenter la surface de la phase liquide dans les systèmes G-L, on se sert de divers garnissages arrosés de liquide, de la pulvérisation du liquide dans un courant de gaz, du barbotage (où le gaz passe à travers le liquide). Parfois, on crée aussi une couche suspendue de liquide (mousse mobile) dans un courant de gaz. Des procédés analogues sont utilisés pour former une plus grande surface de contact dans le système L-L.

Il existe quatre classes de méthodes utilisées pour créer les bonnes conditions du contact des phases dans les procédés hétérogènes faisant intervenir une phase solide.

1° *Agitation de la matière solide par des agitateurs mécaniques sur les plateaux de l'appareil.* Dans ce cas, la matière à traiter est disposée dans un appareil sur des plateaux, le gaz ou le liquide y étant envoyés par le haut. Les appareils de ce type ont été représentés par les fours de grillage dans la fabrication de l'acide sulfurique et dans la métallurgie des métaux non ferreux (système gaz-solide) et par le générateur d'acétylène (système solide-liquide). Dans les appareils de ce type, la surface de contact des phases réagissantes est conventionnellement prise égale à la surface totale de tous les plateaux de l'appareil.

2° *Agitation de la matière solide réduite dans le courant (dans le volume) du gaz ou du liquide.* Les appareils correspondants sont ordinairement des chambres ou des récipients creux où la phase condensée est insufflée sous la pression de la phase fluide à travers

des tuyères spéciales, la transformation chimique s'effectuant dans le courant turbulent de fluide qui assure une agitation intense des phases. Parfois dans le système L-S, le mélange est fait à l'aide d'agitateurs mécaniques ou pneumatiques. Alors, la surface de contact des réactifs est la plus grande, égale à la surface totale de toutes les particules solides qui participent à la transformation.

3° *Passage du gaz ou du liquide à travers une couche immobile de morceaux ou de granules solides posés sur des grilles.* Le fluide subit une filtration d'où le nom de *lit filtrant* donné à une telle couche. Les appareils à lit filtrant sont normalement simples et sûrs, largement répandus dans l'industrie. Les principaux types d'appareils fonctionnant d'après ce principe sont les foyers à grille, les fours à cuve et les fours à chambre, ainsi que les caisses de catalyse. Les appareils à lit filtrant ne présentent pas d'agitation intense, les courbes cinétiques ont un caractère monotone (v. fig. 13) et la vitesse de procédé peut être déterminée suivant les équations (3.24) à (3.27).

Dans le lit filtrant, l'interface de contact est inférieure à la surface totale des particules solides d'une quantité qui est fonction de la surface de contact entre les particules voisines. Qui plus est, l'agitation des phases étant absente, on n'y observe aucun « renouvellement » de la surface de la phase solide. Le lit filtrant s'avère donc peu efficace dans beaucoup de procédés hétérogènes, surtout dans ceux qui relèvent du domaine de diffusion. Dans ce dernier cas, on applique donc d'autres types d'agitation.

4° *Agitation en lit fluidisé.* Le *lit fluidisé* est créé en faisant passer un courant de fluide de bas en haut à travers une couche de matière solide granulée avec une vitesse à laquelle les particules se trouvent suspendues, commencent à se déplacer, à pulser ou à nager dans le courant de la phase fluide, en donnant l'impression de « bouillir ». On choisit la vitesse de la phase fluide de façon à ce que les particules solides ne quittent pas le volume de l'appareil.

Dans ce cas, de même que lors de l'agitation en volume ou en courant, la surface d'interaction des phases est la plus grande possible pour un taux de réduction donné de la phase solide. En même temps, la concentration en phase solide y est plus élevée que dans les appareils à pulvérisation en volume: les appareils à lit fluidisé assurent la meilleure efficacité pour le système gaz-solide. La surface des particules solides baigne complètement dans le courant turbulent de fluide, ce qui rend les processus de diffusion beaucoup plus rapides. Le lit fluidisé est donc très efficace dans nombre de procédés hétérogènes.

Les méthodes permettant d'augmenter la surface de contact des phases réagissantes dans le système G-L peuvent également être réparties en quatre classes.

1° *Augmentation de la surface de la phase liquide par étalement du liquide sous forme de film fin à la surface des dispositifs spéciaux dits garnissages.* Les appareils dans lesquels on réalise ce type d'in-

teraction entre gaz et liquides sont appelés *colonnes* (ou *tours*) *à garnissage*. On s'en sert pour fabriquer acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique et autres, certains sels, ainsi que lors du traitement chimique des combustibles, dans la synthèse organique et ainsi de suite. Dans les calculs, la surface de contact des phases est posée égale à la surface du garnissage recouverte de film liquide. Dans ces appareils, le transfert de masse se produit à la surface du film liquide.

2° *Augmentation de la surface de la phase liquide par dispersion ou par pulvérisation (mécanique ou pneumatique) dans un appareil à creux.* Ces appareils sont des tours de pulvérisation. L'interface totale y est égale à la somme des surfaces de toutes les gouttes de liquide, le transfert de masse s'effectuant à la surface de la goutte.

3° *Augmentation de la surface d'interaction des phases réagissantes par dispersion du gaz dans le volume du liquide.* On donne à cette technique le nom de *barbotage*: le gaz barbote, traverse sous forme de bulles la couche de liquide dans les appareils munis de plateaux-tamis ou de plateaux à calotte. Ces appareils portent parfois le nom de barboteurs. L'interface y est prise égale à la surface de toutes les bulles, étant fonction du périmètre du barbotage ou de l'aire de tous les orifices des plateaux. Le transfert de masse se produit dans ce cas à la surface des bulles de gaz.

4° *Création d'une couche suspendue de mousse mobile par passage du gaz du bas vers le haut à travers une couche de liquide* (de même que lors de la fluidisation des particules solides). Dans ce cas, on observe également la suspension du liquide dans le courant de gaz sous forme de films, de filets et de gouttes, énergiquement mélangés avec les bulles et les jets de gaz. Le système gaz-liquide a l'aspect d'une mousse mobile (turbulente). La surface de contact des phases est caractérisée par ce qu'on appelle aire spécifique de la mousse: c'est une fonction composée qui dépend d'un grand nombre de facteurs et qu'on détermine ordinairement par voie expérimentale.

Le lit suspendu peut également exister dans un système formé par deux liquides non miscibles dans le cas où le liquide plus léger traverse de bas en haut une couche de liquide plus lourd.

On utilise souvent des agitateurs pneumatiques ou mécaniques pour augmenter la surface de contact des phases dans le système L-L. L'agitation des matériaux solides réduits est effectuée dans les tambours rotatifs et dans les mélangeurs mécaniques. Les tambours rotatifs sont aussi souvent employés pour les systèmes G-S, L-S, G-L afin de renouveler la surface des phases en interaction.

3.5. Systèmes chimico-technologiques et schémas de fabrication

La *fabrication d'un produit chimique* se compose d'une série de processus chimiques et physiques, successifs ou parallèles, pouvant se dérouler dans les mêmes appareils. L'ensemble des appareils

réunis entre eux dans une ligne de fabrication et fonctionnant comme un tout dans le but de fabriquer un produit chimique est appelé *système chimico-technologique* (*SCT*). Dans le système d'appareils, on réalise une séquence d'opérations technologiques incluant la préparation de la matière première aux transformations chimiques, ces transformations proprement dites, la séparation et l'épuration des produits finis. L'interrelation liant les appareils d'un SCT est décrite par un modèle mathématique qui est un système d'équations exprimant l'effet du régime opératoire (concentration, température et autres paramètres) dans les appareils qui précèdent sur la vitesse du procédé ou sur le régime de marche dans les appareils qui suivent. Ces modèles mathématiques servent de base aux systèmes de gestion automatiques. La description ou la représentation suivie des procédés et des appareils utilisés (du système chimico-technologique) porte le nom de *schéma de procédé* ou *de fabrication*. Les schémas de fabrication peuvent être de deux types: 1° sans recyclage; 2° avec recyclage (boucle de fabrication fermée).

Les schémas sans recyclage sont utilisés dans les fabrications où les conditions d'équilibre du procédé de base permettent d'atteindre des taux de transformation élevés (ordinairement $x \to 1$) sans extraire le produit du mélange réactionnel.

Un schéma sans recyclage est constitué d'appareils que les espèces réagissantes ne traversent qu'une seule fois. Si le taux de transformation n'est pas suffisamment élevé dans un seul appareil, on utilise une série d'appareils de même type. L'exemple d'un procédé sans recyclage de la phase gazeuse est fourni par le schéma de fabrication

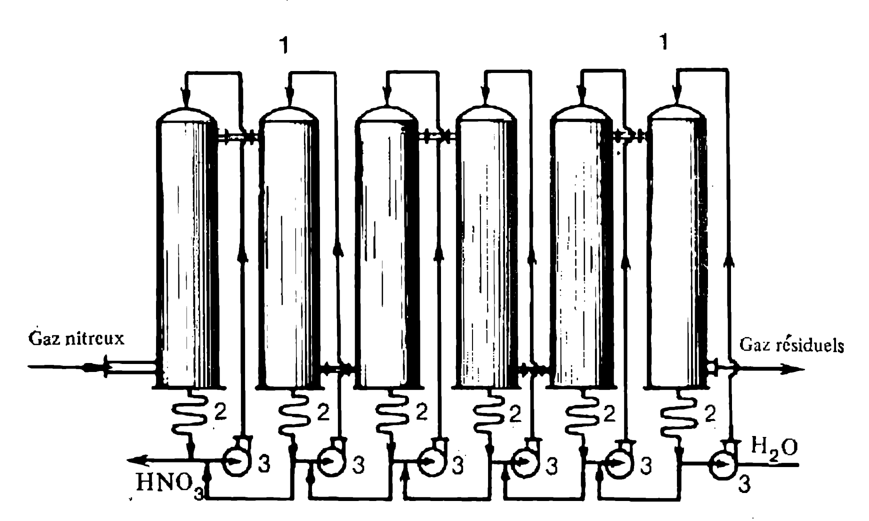


Fig. 19. Absorption des gaz nitreux par l'eau dans la production de l'acide nitrique (schéma):
1 — tours d'absorption; *2* — réfrigérants d'acide; *3* — pompes de circulation

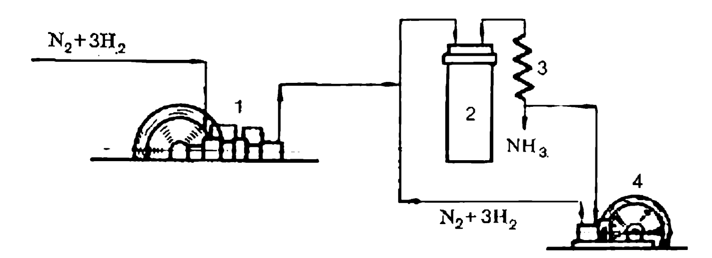


Fig. 20. Recyclage dans la synthèse de l'ammoniac (schéma);
1 — compresseur; *2* — colonne de synthèse; *3* — réfrigérant-condenseur; *4* — pompe de circulation

de la section d'absorption à acide des gaz nitreux dans l'atelier d'acide nitrique dilué (fig. 19). Le taux d'absorption des oxydes d'azote est relativement peu élevé dans chaque tour, mais dans six tours successives le taux d'extraction total est déjà voisin de 92 %. Les oxydes d'azote restants sont absorbés par un alcali dans les tours suivantes. Des schémas pareils sont employés pour fabriquer acides sulfurique et chlorhydrique, quelques sels minéraux, et ainsi de suite.

Les systèmes chimico-technologiques où le procédé principal présente un faible taux de transformation à l'équilibre, sont conduits avec recyclage, le produit étant extrait après chaque passage du mélange par la zone réactionnelle.

Le recyclage suppose que les masses réagissantes ou une des phases d'un système hétérogène retournent plusieurs fois dans le même appareil jusqu'à ce que le taux de transformation requis soit réalisé. C'est le cas de la synthèse de l'ammoniac sous sa forme actuelle (fig. 20), des synthèses d'alcools, de combustibles pour moteur, etc. Toutes ces synthèses sont caractérisées par le fait que le taux de transformation des substances initiales en produit désiré est bien faible, si on le rapporte à un passage à travers le réacteur, dans les conditions actuelles du régime technologique (température, pression, activité catalytique), ce qui est dû aux conditions d'équilibre des réactions exothermiques. Après avoir séparé le produit obtenu, par condensation ou par absorption, on renvoie le mélange réactionnel dans le réacteur, la circulation se poursuivant jusqu'à ce que la transformation des espèces initiales soit quasi complète. Le mélange recyclé est alimenté en matière première fraîche dont la quantité est égale à sa consommation par passage.

Aujourd'hui, le recyclage acquiert une importance particulière, car, d'une part, il assure une utilisation plus complète des matières premières, améliorant les caractéristiques économiques du procédé; d'autre part, il y a beaucoup moins de substances nocives rejetées vers l'environnement, ce qui est très important écologiquement.

Dans beaucoup de systèmes ayant pour base un procédé hétérogène, on applique des schémas de fabrication combinés où une des

phases passe successivement par les appareils, alors que l'autre subit une circulation répétée à travers certains appareils du système. Ainsi, les systèmes d'épuration, destinés à débarrasser les mélanges gazeux du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de soufre et du dioxyde de carbone par absorption-désorption, fonctionnent sans recyclage de la phase gazeuse et avec recyclage de la phase liquide (v. fig. 19 par exemple).

A l'heure actuelle, lorsque les systèmes chimico-technologiques ont une capacité toujours croissante (en ce qui concerne, notamment, la fabrication de l'ammoniac, du méthanol, de l'acide sulfurique), un grand intérêt est porté à l'utilisation le plus complète possible de la chaleur des réactions chimiques pour porter la matière première (gaz et liquides) arrivant à l'entrée de l'appareil au point de réaction ou pour obtenir de la vapeur d'eau utilisable. Un rôle aussi important revient à une bonne utilisation de la chaleur de combustion des combustibles pour compenser les processus endothermiques et de l'énergie électrique pour transporter gaz et liquides.

Dans le but de bien utiliser l'énergie, on inclut dans les schémas technologiques divers échangeurs de chaleur, chaudières de récupération, turbines à gaz et autres équipements énergétiques. Les éléments d'échange de chaleur sont souvent placés à l'intérieur du réacteur ou y sont joints de façon à former un ensemble énergo-technologique.

3.6. Calculs technologiques

En agissant sur les paramètres du régime technologique, le technologiste assure le contrôle de la fabrication pour utiliser au mieux les matières premières, réaliser le rendement maximal du produit fini et des appareils.

Ces connaissances sont encore plus nécessaires quand on a à organiser une nouvelle production chimique, soit en se servant de l'expérience des fabrications existantes, soit en partant des résultats d'une recherche scientifique. Une telle tâche requiert un grand nombre de calculs que l'on peut subdiviser, pour l'essentiel, en technologiques, faits par les ingénieurs technologistes, de construction, faits par les ingénieurs d'études, et technico-économiques, dont sont chargés les ingénieurs économistes. Mais, tout procédé chimique exigeant de l'électricité, de l'eau, de la vapeur, de l'air à usage sanitaire et hygiénique (ventilation générale, etc.) et nécessitant, en outre, des bâtiments et des ouvrages correspondants, l'élaboration d'un projet est impensable sans les ingénieurs électriciens, les spécialistes des installations sanitaires, les ingénieurs des bâtiments. Tous ces calculs avec les plans et les schémas correspondants constituent le projet d'une nouvelle fabrication.

L'élaboration d'un projet passe, en règle générale, par deux stades. Tout d'abord, au niveau de l'*avant-projet*, on choisit l'em-

placement bâtissable et la méthode de fabrication, on définit les sources de matières premières et d'utilités, leurs débits, on met au point le schéma de fabrication, on calcule les principaux procédés et appareils, on fixe le personnel de fabrication, les volumes bâtis et le prix de revient du produit. Ce stade de l'étude a pour base les calculs technologiques et techno-économiques. La dernière étape de ce stade est le calcul économique du procédé. Si ce calcul montre que le procédé n'est pas rentable, on refait l'étude en cherchant les moyens d'améliorer les caractéristiques économiques.

Après un examen attentif et l'approbation de l'avant-projet par les instances compétentes on passe au stade définitif de l'élaboration du projet, celui des *dessins d'exécution*. Il s'agit de plans détaillés relatifs à tous les aspects du projet, d'après lesquels on exécute les travaux de construction et le montage de l'équipement technologique, des communications et des moyens de contrôle automatique.

Dans les cas où l'industrie possède une riche expérience de fabrication du produit concerné et qu'il existe plusieurs méthodes de préparation différentes, plus ou moins équivalentes, le projet est élaboré également en deux stades. Le premier stade est, dans ce cas, le *rapport techno-économique*, exécuté principalement par des économistes et destiné à choisir la méthode de fabrication optimale par analyse économique de tous les facteurs entrant en jeu, en tenant compte de toutes les ressources que possède la région choisie: matières premières, énergie, main-d'œuvre, voies d'accès. Etant donné que les centres d'études sont bien accoutumés à ce genre de projets, le second stade consiste souvent à fournir directement les plans d'exécution.

Quand il s'agit de créer une production tout à fait nouvelle dont on ne sait que ce qu'a donné la recherche, la mise au point du projet peut se faire en trois stades. Alors, après l'avant-projet, le centre d'études élabore le *projet technique* plus complet que l'avant-projet, mais qui n'inclut pas les variantes qui ont été considérées dans le rapport techno-économique ou dans l'avant-projet.

Le *calcul technologique* débute ordinairement par le choix de la méthode de fabrication, car les conditions de départ du projet n'indiquent le plus souvent que la capacité totale de l'usine ou de l'atelier à construire. Pour faire ce choix, on compare entre elles les méthodes existantes en les évaluant du point de vue de la qualité des produits, de la consommation de matières premières et d'utilités, du niveau de la mécanisation et de l'automatisation du procédé, des conditions sanitaires et techniques de travail, de l'existence et de la nature des sous-produits et des déchets. Le rôle décisif dans le choix définitif de telle ou telle méthode appartient à l'économie du procédé. Les indices économiques d'un procédé seront toujours élevés s'il marche en continu en utilisant la matière première d'une façon suffisamment complète, sans déchets et avec un bon rendement, toutes les opérations étant mécanisées et le régime

optimal maintenu automatiquement. Le technologiste aspire toujours à choisir une méthode de fabrication aussi perfectionnée en utilisant les réalisations scientifiques et techniques les plus récentes. Le choix de la méthode de fabrication suppose également celui des principaux paramètres du régime technologique: emploi de catalyseurs, d'agitation, etc.

Une fois la méthode choisie, le technologiste se met à élaborer le schéma de fabrication qui inclut tous les principaux appareils et les communications qui les relient, ainsi que les lignes de transport pour les matières premières et les produits. En établissant un schéma de fabrication, on tient compte de l'expérience relative au fonctionnement des appareils analogues dans les autres usines, ainsi que des dernières réalisations dans le domaine des constructions mécaniques et de la construction d'appareils de mesure et de contrôle. On tâche toujours de prévoir l'emploi des appareils les plus récents, à fonctionnement intensif et à rendement élevé, ayant de plus une bonne longévité, faciles à exploiter, faits en matériaux accessibles et peu chers.

Après avoir établi le schéma de fabrication et défini les principaux circuits de matières et de produits finis, on dresse le bilan matières et le bilan énergétique.

Bilan matières et bilan énergétique. Ces deux bilans servent à caractériser un procédé technologique. On les établit aussi bien pour les fabrications au stade de projet que pour analyser la marche des fabrications existantes.

Le *bilan matières* est une expression de la loi de la conservation de la masse:

Dans tout système fermé la masse des corps qui entrent en réaction est égale à la masse des corps issus de la réaction.

Relativement au bilan matières de tout procédé technologique, cela veut dire que la masse des corps consommés dans une opération technologique est égale à la masse de tous les corps qui résultent pe cette opération.

Le bilan matières est le miroir du procédé technologique. Un bilan matières est d'autant plus complet que le procédé concerné est mieux connu. On établit ce bilan en partant de l'équation de la réaction totale de base, en tenant compte des réactions parallèles et secondaires. Comme l'industrie a affaire non pas à des corps purs, mais à des matières premières ayant une composition chimique et mécanique complexe, un bilan matières doit prendre en considération la masse de tous les constituants. Pour le faire, on utilise les données analytiques.

Soit un procédé technologique ayant pour base la réaction chimique se déroulant suivant le schéma

$$mM + fF + dD \rightarrow eE + lL + \Delta_r H \qquad (a)$$

où M, F, D sont les produits de départ;

E et L respectivement le produit fini principal et le sous-produit;
m, d, f, e, l les coefficients stœchiométriques;
$\Delta_r H$ l'effet thermique de réaction.

Le bilan matières est usuellement rapporté à l'unité de masse du produit fini (principal). Cela veut dire que pour obtenir G_E kg de produit principal, il faut consommer G_M, G_F et G_D kg de matières premières.

Alors, on obtient inévitablement G_L kg de sous-produit. L'équation du bilan matières est donc de la forme:

$$G_M + G_F + G_D = G_E + G_L + G_p \quad (3.48)$$

où G_p sont la consommation improductive et les pertes de matières premières et de produit fini, dues au caractère incomplet des transformations chimiques, ainsi qu'aux pertes mécaniques lors du transport et du stockage des matières premières et du produit fini.

On calcule G_E et G_L à l'aide d'équations cinétiques du type (3.26), (3.27), (3.46). D'habitude, tous les calculs de matières sont rassemblés dans un tableau synoptique.

Le *bilan énergétique* est dressé en conformité avec la loi de la conservation de l'énergie:

Dans un système fermé la somme de toutes les formes d'énergie est constante.

Pour les procédés chimiques, on établit d'habitude le *bilan thermique*. Dans ce cas, on peut donner à la loi de la conservation de l'énergie la forme suivante:

La chaleur arrivant dans un cycle donné de production doit être exactement égale à la chaleur consommée dans ce même cycle.

Il est indispensable de prendre en considération toute la chaleur amenée dans l'appareil et celle qui se dégage (ou est absorbée) au cours de la réaction chimique ou de la transformation physique, la chaleur apportée par chaque espèce entrant dans l'appareil (dans le procédé) ou en sortant, ainsi que l'échange de chaleur avec le milieu environnant.

Le bilan thermique, de même que le bilan matières, est exprimé à l'aide de formules, tables ou diagrammes. L'équation du bilan thermique comporte les grandeurs suivantes.

1° Q_{ph} la chaleur physique des matières introduites dans le procédé ou dans l'appareil; certains ouvrages la traitent d'*enthalpie des matières*; 2° Q_r la chaleur dégagée au cours de la réaction chimique; 3° $Q_{t.ph}$ la chaleur dégagée par suite des transformations physiques des corps (absorption physique, adsorption, cristallisation); 4° Q_{ch} la chaleur amenée dans l'appareil (ou dans le procédé) de l'extérieur (chauffage par exemple). Toutes ces grandeurs sont relatives à l'apport de chaleur.

La *chaleur consommée* se traduit par les grandeurs énumérées ci-après.

1° Q'_{ph} la chaleur physique des produits sortant de l'appareil ou du procédé; 2° Q'_r la chaleur consommée par une réaction endothermique; 3° $Q'_{t.ph}$ la chaleur absorbée au cours des transformations physiques (fusion, vaporisation, désorption); 4° Q_p la chaleur perdue, dissipée dans le milieu environnant.

L'équation complète du bilan thermique, établie pour un déroulement simultané des processus dégageant (Q_r, $Q_{t.ph}$) et absorbant (Q'_r, $Q'_{t.ph}$) de la chaleur, est donc de la forme:

$$Q_{ph} + Q_r + Q_{t.ph} + Q_{ch} = Q'_{ph} + Q'_r + Q'_{t.ph} + Q_p \qquad (3.49)$$

La détermination de chacune des grandeurs figurant dans l'équation (3.49) est une des tâches principales quand on a à calculer un procédé et à concevoir les appareils chimiques.

La chaleur apportée par les matières est usuellement calculée à l'aide de l'équation

$$Q_{ph} = G\bar{c}T \qquad (3.50)$$

où G est la masse de la substance;
$\bar{c}$ sa capacité calorifique moyenne;
T la température absolue.

Les capacités calorifiques des corps purs intervenant dans le procédé sont calculables, pour une température donnée t °C ou T K, d'après la formule

$$c_p = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad (3.51)$$

où a, b, c sont des coefficients que l'on peut trouver dans les ouvrages de référence.

Les praticiens n'ont pas affaire aux corps purs, mais à des mélanges. Il est possible de calculer la capacité calorifique d'un mélange en utilisant la loi d'additivité. Dans la plupart des cas, les corps solides simples vérifient la règle selon laquelle les chaleurs atomiques des éléments sont égales entre elles et valent, dans les conditions standards, près de 27 J/(mol·K) [1], les chaleurs moléculaires étant égales à la somme des chaleurs atomiques des éléments formant la molécule.

L'effet thermique d'une réaction se déroulant, par exemple, suivant l'équation (a), peut être défini, dans les conditions standards, d'après la loi de Hess comme la différence entre les enthalpies de formation de tous les produits de la réaction et les enthalpies de

[1] A l'exception des éléments H, B, C, O, F, Si, P, S dont les chaleurs atomiques valent respectivement 14,4; 13,9; 7,5; 14,6; 20,9; 20,2; 22,6; 16,8 J/(mol·K).

formation de toutes les espèces initiales:

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_{i=1}^{k} n_i \Delta H^0_f - \sum_{i=1}^{m} n_i \Delta H^0_{in} =$$
$$= e\Delta H^0_E + l\Delta H^0_L - (m\Delta H^0_M + f\Delta H^0_F + d\Delta H^0_D) \qquad (3.52)$$

Il existe des tables ou des diagrammes où figurent les enthalpies isobares de formation de divers corps à partir des éléments dans les conditions standards, rapportées à une mole de corps. Les *conditions standards* sont: 25 °C pour la température, 0,1 MPa (1 atm) pour la pression, la concentration étant égale à 1 mole par kilogramme de solvant pour les corps dissous. Dans ce cas, les gaz sont supposés parfaits et les solutions idéales.

On peut aussi se servir de tables standards pour déterminer les chaleurs du passage d'un état d'agrégation à un autre ou pour déterminer les chaleurs des transformations physiques telles qu'absorption, adsorption, désorption... En l'absence de données de référence ou de formules de calcul, les constantes indispensables sont trouvées par voie expérimentale.

Afin de déterminer l'effet thermique de réaction à une température donnée, on se sert habituellement de l'*équation de Kirchhoff* dont la forme intégrée est la suivante:

$$\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta c_p (T)\, dT \qquad (3.53)$$

où

$$\Delta c_p (T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots \qquad (3.54)$$

est la variation de chaleur du système au cours de la réaction chimique.

Pour la réaction (a), en vertu de l'équation (3.51), les coefficients α, β et γ sont définis comme

$$\alpha = ea_E + la_L - (ma_M + fa_F + da_D) \qquad (3.55)$$

$$\beta = eb_E + lb_L - (mb_M + fb_F + db_D) \qquad (3.56)$$

$$\gamma = ec_E + lc_L - (mc_M + fc_F + dc_D) \qquad (3.57)$$

On calcule par résolution conjointe des équations (3.53) et (3.54) l'effet thermique de réaction pour toute température donnée:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \alpha (T - 298) +$$
$$+ \frac{1}{2} \beta (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \gamma (T^3 - 298^3) + \ldots \qquad (3.58)$$

Si le bilan énergétique du processus décrit par l'équation (a) est rapporté à une tonne de produit principal de la réaction E, il vient:

$$Q_r = \frac{\Delta_r H^0_T}{e} \frac{10^3}{M_E} \qquad (3.59)$$

M_E étant la masse molaire du corps E, en kg.

La chaleur amenée dans l'appareil (chaleur de chauffage) Q_{ch} peut être déduite de la perte de chaleur par le fluide caloporteur. Pour l'eau,

$$Q_{ch} = Gc\,(T_i - T_f) \tag{3.60}$$

pour la vapeur,

$$Q_{ch} = Gr \tag{3.61}$$

On peut aussi se servir de la formule décrivant la transmission de chaleur à travers la surface chauffante:

$$Q_{ch} = k_{t.ch}F\,(T_{ch} - T_{fr})\,\tau \tag{3.62}$$

où T_i et T_f sont respectivement la température initiale et la température finale de l'eau;
r la chaleur de vaporisation;
$k_{t.ch}$ le coefficient total de transmission de chaleur;
F la surface à travers laquelle la chaleur est transmise;
T_{ch} la température du corps chauffant;
T_{fr} la température du corps chauffé (froid);
τ le temps de transmission thermique.

La chaleur dissipée dans l'espace environnant est trouvée selon l'équation (3.62).

On utilise également le bilan matières et le bilan thermique pour déterminer les débits horaires des matières premières, des produits finis, des matériaux secondaires et des déchets de fabrication, ainsi que de l'eau, des fluides caloporteurs, de l'énergie électrique. Ensuite, on procède au calcul des appareils. On choisit aussi les lignes de transport et les dimensions approximatives des bâtiments de fabrication, des parcs à matières premières et des magasins des produits finis.

CHAPITRE 4

RÉACTEURS CHIMIQUES

Tout produit chimique est obtenu dans des appareils de différentes conceptions et destinations, liés entre eux par des dispositifs de transport. Parmi les appareils d'un système de fabrication on peut toujours distinguer ceux qui assurent les opérations préparatoires (broyage, dissolution, déshydratation ou humidification, chauffage ou refroidissement, lavage, et ainsi de suite) et ceux dans lesquels se produit la transformation chimique proprement dite: l'opération technologique principale de l'atelier ou de sa section. Ces derniers appareils sont dits *réacteurs*.

On appelle donc *réacteur chimique l'appareil qui sert de siège aux processus chimico-technologiques associant les réactions chimiques au transfert de masse* (*diffusion*).

Ainsi, dans la salle de fours d'un atelier d'acide sulfurique, c'est le four de grillage du soufre (de la pyrite) qui est le réacteur. Dans la salle de catalyse, c'est la caisse de catalyse, et ainsi de suite.

Les appareils accessoires peuvent se trouver, dans un schéma de fabrication, en amont ou en aval du réacteur. La destination principale des appareils qui précèdent le réacteur consiste à préparer la matière première à la réaction. Les appareils qui sont disposés derrière le réacteur servent à séparer les produits de la réaction, à les concentrer ou à les débarrasser des impuretés indésirables.

Parfois, les opérations auxiliaires (chauffage, broyage, dissolution, vaporisation, condensation) et la transformation chimique ont lieu dans un même appareil.

Le bon choix du type du réacteur, du matériau dont il est fait, la perfection des moyens d'automatisation, la commodité et la fiabilité prédéterminent dans une mesure considérable l'efficacité du procédé technologique entier.

4.1. Caractéristiques exigées des réacteurs chimiques

Les phénomènes chimiques et physiques utilisés par les différents procédés technologiques étant très variés, on exige des réacteurs chimiques des caractéristiques très diverses. Toutefois, tous

les réacteurs sans exception doivent répondre aux conditions principales suivantes: 1° assurer un rendement élevé; 2° fournir le taux de transformation le plus grand possible dans les conditions de sélectivité maximale du procédé; 3° consommer le moins d'énergie pour le transport et l'agitation des réactifs; 4° être suffisamment simples et peu chers, donc permettre d'utiliser des métaux ferreux, des produits céramiques peu chers, des matières plastiques ordinaires, etc.; 5° utiliser au mieux la chaleur des réactions exothermiques et la chaleur amenée de l'extérieur pour les processus endothermiques; 6° avoir un fonctionnement sûr, présenter la mécanisation la plus complète possible et permettre un contrôle automatique du procédé.

Les conditions énumérées contredisent souvent les unes les autres. Ainsi, un taux de transformation élevé se traduit par un moindre rendement de réacteur, une bonne mécanisation et une bonne automatisation rendent l'appareil plus cher. Il faut donc savoir choisir les caractéristiques optimales qui, prises ensemble, assureraient la meilleure efficacité économique de l'appareil. Il est donc nécessaire de tenir compte de la contribution de chacun des paramètres à l'effet économique total du fonctionnement du réacteur. Ainsi, le rendement de réacteur chimique R est calculé à l'aide de l'équation

$$R = vV_f C_p \rho_p = \frac{G}{\tau} \qquad (4.1)$$

ou

$$R = vV_i C_{m.p} x \rho_p \beta \qquad (4.2)$$

où v est le volume réactionnel du réacteur, en m^3;

V_f et V_i la vitesse volumique par rapport au volume final (f) ou initial (i) du mélange réactionnel (gazeux ou liquide), en h^{-1};

C_p et $C_{m.p}$ la concentration volumique sans dimension du produit (p) ou de la matière première de base (m.p) dont on part en effectuant le calcul cinétique;

ρ_p la densité du produit, en kg/m^3;

x le taux de transformation de la matière première en produit;

G la quantité de produit, en kg;

τ la durée du fonctionnement du réacteur, en h;

β le facteur de conversion du volume de la matière première en volume du produit, compte tenu de la stœchiométrie.

D'après les équations (1.2) et (4.2), l'intensité de fonctionnement du réacteur est exprimable comme

$$I = V_f C_{m.p} x \rho_p \beta \qquad (4.3)$$

Dans un appareil à déplacement parfait, le taux de transformation croît selon une loi logarithmique. Dans ce cas, la concentration des espèces initiales dans l'espace de réaction diminue, ce qui, en vertu des lois cinétiques, fait décroître la vitesse de réaction et, par

conséquent, le rendement de réacteur R et l'intensité de fonctionnement I quand la durée de la réaction croît (fig. 21).

Ainsi, si l'on veut obtenir un taux de transformation voisin du rendement à l'équilibre, on doit s'attendre à un rendement bien faible de l'appareil.

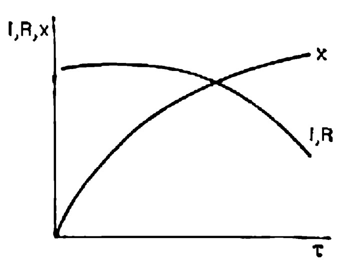


Fig. 21. Variation du rendement R, de l'intensité I et du taux de transformation x en fonction du temps pour un réacteur à déplacement parfait

L'exigence relative à la consommation minimale d'énergie est en contradiction avec l'accroissement de rendement, car la consommation d'énergie croît toujours plus vite que le rendement en produit et presque toujours plus vite que l'intensité de fonctionnement du réacteur. Considérons en guise d'exemple la résistance hydraulique d'un appareil à garnissage ou à lit en matière solide granulaire (tour à garnissage, caisse de catalyse, four à cuve). La résistance totale du réacteur ΔP se compose de la résistance de la couche de particules solides ou du garnissage à l'écoulement du fluide ΔP_c, de la résistance de la grille de distribution (ou de soutien) ΔP_g et des résistances locales ΔP_l: celles des échangeurs de chaleur, de l'entrée du gaz (du liquide) dans le réacteur, de la sortie du réacteur, etc.:

$$\Delta P = \Delta P_c + \Delta P_g + \Delta P_l + \ldots \tag{4.4}$$

D'habitude, c'est la résistance du lit fixe (filtrant) constitué de particules solides et celle de la grille qui consomment le plus d'énergie. On peut leur donner la forme générale:

$$\Delta P_c = \zeta w^2 \rho H \tag{4.5}$$

où ζ est le coefficient de résistance hydraulique qui est fonction de la taille et de la forme du garnissage ou du type de grille, ainsi que du régime de mouvement de la phase fluide, soit $\zeta = \text{const}/\text{Re}^m$ où Re est le nombre caractéristique de Reynolds;

w la vitesse du fluide dans le lit ou dans la grille;

ρ la densité du fluide;

H la hauteur de la couche de matière solide (du garnissage).

Tous les autres paramètres, y compris le taux de transformation, étant constants, le rendement de réacteur croît linéairement en même temps que la vitesse de mouvement du fluide, soit

$$R = \text{const}\cdot w \tag{4.6}$$

Or, la résistance au déplacement des réactifs — en vertu de (4.5) et compte tenu du fait que $\zeta = \text{const}/\text{Re}^m$ — croît selon une loi

voisine de la quadratique:

$$\Delta P = \text{const}\cdot w^{2-m} \qquad (4.7)$$

On ne peut donc augmenter la vitesse linéaire de déplacement des réactifs que jusqu'à une certaine limite (fig. 22) déterminée par des raisons économiques (confrontation des avantages dus à un meilleur rendement d'appareil avec l'énergie dépensée pour surmonter la résistance). Il y a des cas où le taux de transformation demeure inchangé quand on augmente la vitesse du gaz: on l'observe, par

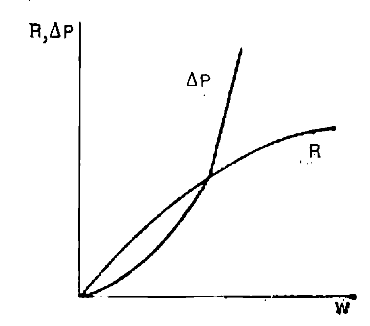


Fig. 22. La résistance ΔP et le rendement R d'un appareil en fonction de la vitesse linéaire du fluide w

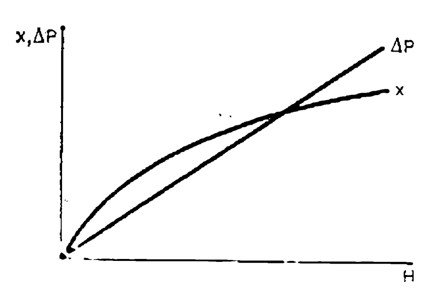


Fig. 23. Le taux de transformation x et la résistance ΔP d'un appareil en fonction de sa hauteur H

exemple, pour les procédés se déroulant dans le domaine de diffusion externe. Pour le domaine cinétique, l'accroissement de rendement de réactif R (fig. 22) parallèlement à w est économiquement limité dans une mesure encore plus grande par l'augmentation de la vitesse linéaire d'écoulement. Quand la hauteur H augmente, la résistance au mouvement des réactifs croît de façon linéaire:

$$\Delta P = \text{const}\cdot H \qquad (4.8)$$

et le taux de transformation x croît selon une loi exponentielle:

$$x = \text{const}\cdot H^n \quad (\text{où } n < 1) \qquad (4.9)$$

Il faut donc toujours choisir une certaine hauteur optimale de la couche (fig. 23) qui dépend aussi des facteurs économiques.

Les autres caractéristiques qu'on attend des réacteurs présentent également des relations contradictoires. Ainsi, une meilleure utilisation de la chaleur appelle l'emploi d'échangeurs de chaleur plus complexes, d'où un coût plus élevé du réacteur. Pour toutes ces raisons, le choix définitif du type de réacteur tenant compte des exigences ci-dessus ne peut résulter que d'un calcul économique complexe et méticuleux.

L'ingénieur technologiste ne pourra effectuer un tel calcul que s'il dispose de certaines données sur la cinétique du procédé, sur

les conditions d'entrée des réactifs et de sortie des produits, sur la nature de l'agitation des espèces en interaction, sur les conditions des processus d'échange de chaleur, etc. En d'autres termes, il faut savoir choisir la classe appropriée de réacteurs, car les méthodes de calcul technologique et de choix des paramètres sont sensiblement différentes d'une classe à une autre.

4.2. Classification des réacteurs chimiques

Malgré les différences considérables et le caractère souvent très spécifique des réacteurs destinés à réaliser tels ou tels processus chimiques, il est possible de dégager des éléments propres à tous les réacteurs et pouvant servir de critère pour la classification. La classification des procédés chimiques d'après une série d'indices que nous avons considérée au *Chapitre 3*, se rapporte également, dans une certaine mesure, aux réacteurs dont le type et la constitution subissent des effets sensibles de ces indices. Ainsi, l'effet thermique de réaction nécessite divers dispositifs d'échange de chaleur pour amener la chaleur dans la zone réactionnelle ou l'en évacuer. La division en procédés exo et endothermiques se répercute donc sur le choix du réacteur chimique.

Pour les mêmes raisons les réacteurs, ainsi que les procédés chimiques, sont subdivisés, suivant la température maximale du procédé, en appareils à basse et à haute température. D'après la pression utilisée, on distingue les appareils à haute pression, à surpression, à pression normale et à basse pression (à vide). On les classe aussi, selon l'état de phase des réactifs, en appareils destinés aux réactions homogènes et aux différents processus hétérogènes.

Les principaux critères de classement des réacteurs chimiques sont: 1° continuité ou discontinuité de l'opération; 2° régime de mouvement et d'agitation des réactifs; 3° régime de température dans le volume réactionnel de l'appareil. Nous allons examiner la classification des réacteurs d'après ces critères.

Continuité ou discontinuité de l'opération. Par analogie avec les procédés technologiques, les réacteurs peuvent être discontinus, continus et semi-continus.

Les *réacteurs discontinus* sont chargés de réactifs au début de l'opération. Au bout d'un temps, nécessaire pour atteindre le taux de transformation requis, l'appareil est déchargé. Les principaux paramètres du procédé (concentration des réactifs et des produits, température, pression) varient en fonction du temps. La vitesse moyenne du procédé est mesurable par le rendement de réacteur [v. l'équation (4.1)]. Quant à la vitesse réelle, elle varie très sensiblement et d'une façon non linéaire au cours du fonctionnement du réacteur du fait, premièrement, de la diminution de concentration en espèces initiales (suivant une loi logarithmique) et, deuxièmement, du caractère non isothermique du processus (ordinairement,

la température monte d'abord et baisse vers la fin de l'opération). La vitesse de transformation change aussi par suite de l'apparition de nouvelles phases pendant le fonctionnement d'un tel réacteur. Dans les réacteurs discontinus, on prévoit usuellement une agitation intense des réactifs assurant un mélange quasi complet, la température étant la même en tout point du volume réactionnel à chaque instant donné.

Les *réacteurs continus* sont alimentés en matières premières d'une façon ininterrompue (ou par portions systématiques) du démarrage à l'arrêt, les produits de la réaction étant évacués de la même manière. La grandeur inverse du temps de séjour (durée de contact) est dite *vitesse volumique* V: on peut la définir comme le rapport de la consommation de matière première (rapport du volume $V_{m.p}$ de la matière chargée pendant le temps τ) au volume réactionnel utile v:

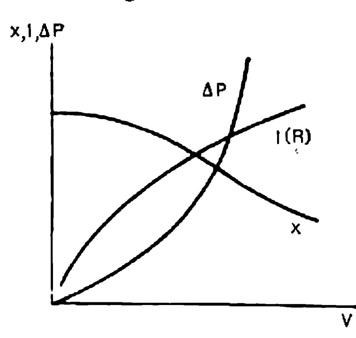


Fig. 24. Le taux de transformation x, la résistance ΔP et l'intensité I d'un appareil en fonction de la vitesse volumique V

$$V = V_{m.p}/v \qquad (4.10)$$

La vitesse volumique peut donc servir à caractériser le rendement d'un appareil continu.

Dans le cas des procédés où la réaction est à voie unique, le rendement de réacteur croît parallèlement à la vitesse volumique, mais le taux de transformation baisse en même temps, alors que la résistance au passage des réactifs à travers l'appareil augmente [v. l'équation (4.7)], ce qui est nettement visible sur la figure 24. Il n'est donc raisonnable d'augmenter la vitesse volumique que jusqu'à une certaine limite qui est également déterminée par des raisons économiques.

Les *réacteurs semi-continus* sont caractérisés par ce que la matière première y est envoyée en continu ou par portions à intervalles réguliers, alors que les produits de la réaction sont déchargés en discontinu. Le cas inverse est également possible: évacuation continue du produit et alimentation discontinue en matière de départ. Ces réacteurs marchent d'une façon transitoire, les principaux paramètres du procédé variant en fonction du temps.

Régime de mouvement des réactifs. Suivant le régime de mouvement des réactifs on distingue deux types limites de réacteurs continus: à déplacement parfait et à agitation parfaite.

Le *réacteur à déplacement parfait* est caractérisé par ce que les réactifs traversent successivement, « couche » par « couche », sans se mélanger, par écoulement laminaire, tout le parcours réactionnel déterminé, en règle générale, par la longueur (la hauteur) de l'appa-

reil qui est ordinairement de loin supérieure à son diamètre. Le temps de séjour τ' de tout élément du volume est égal au temps de débit moyen τ_{moyen} déduit de l'équation

$$\tau' = \tau_{\text{moyen}} = v/V_r = H/w \quad (4.11)$$

où v est le volume efficace de l'appareil;
V_r le débit-volume des réactifs;
H la hauteur (la longueur) de l'espace réactionnel;
w la vitesse fictive d'écoulement rapportée à la section totale.

Ordinairement, on caractérise l'intensité de l'agitation des réactifs par le *nombre caractéristique de diffusion de Péclet*:

$$\text{Pe}_d = wH/D_{\text{eff}} \quad (4.12)$$

où D_{eff} est le coefficient effectif de diffusion qui dépend des coefficients de diffusion moléculaire (D_m) et turbulente (convection) (D_t).

Dans le réacteur à déplacement parfait, l'agitation est absente ($D_{\text{eff}} = 0$), ainsi le nombre caractéristique de Péclet Pe = ∞.

La concentration des réactifs et la vitesse de réaction diminuent de façon monotone avec la longueur (la hauteur) d'un réacteur isotherme, étant donné que les réactifs initiaux sont consommés, alors que le taux de transformation s'accroît (fig. 25).

Le modèle cinétique général d'un réacteur à déplacement parfait (fig. 26) pour la réaction irréversible

$$a\text{A} + \ldots \rightarrow d\text{D}$$

quand la vitesse globale est limitée par la vitesse de transformation de la matière première de base A prise en quantité insuffisante par rapport à la stœchiométrie, se présente sous la forme:

$$u = \frac{dC_p}{d\tau} = \frac{a}{d}\,\frac{d\,(C_A^0 x_A)}{d\tau} \quad (4.13a)$$

et si C_A^0 est donnée, on a:

$$u = C_A^0\,\frac{dx_A}{d\tau} = k_B C_A^n = k_B\,[C_A^0\,(1 - x_A)]^n \quad (4.13b)$$

où C_p est la concentration en produit de réaction;
C_A^0 la concentration initiale en espèce A;
C_A la concentration courante en espèce A;
x_A le taux de transformation de l'espèce A;
k_B la constante de vitesse de réaction pour le régime de déplacement;
n l'ordre de la réaction qui, normalement, n'est pas égal à sa molécularité.

Par intégration de l'équation (4.13b) on obtient la relation

$$\tau = \frac{v}{V_r} = C_A^0 \int_0^x \frac{dx_A}{k_B C_A^n} = \frac{1}{k_B\,(C_A^0)^{n-1}} \int_0^x \frac{dx_A}{(1-x_A)^n} \quad (4.14)$$

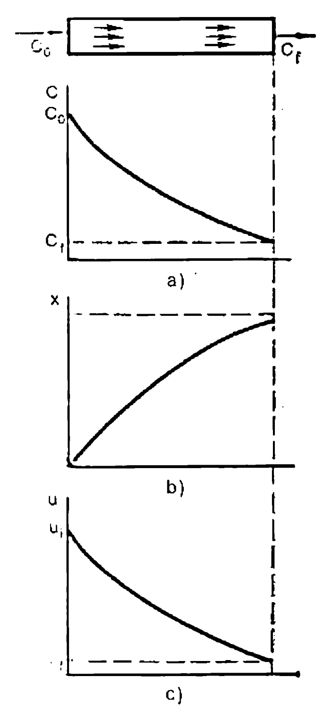


Fig. 25. La concentration des réactifs (*a*), le taux de transformation (*b*) et la vitesse de réaction (*c*) dans un réacteur à déplacement parfait

Fig. 26. Modèle de l'appareil à déplacement parfait

qui est l'équation caractéristique du réacteur à déplacement parfait, $v = \tau V_r$ étant le volume utile théorique du réacteur.

Si la réaction se déroulant dans le réacteur à déplacement parfait est réversible, l'expression sous le signe somme contiendra, dans le cas général, la différence de vitesse de la réaction directe et de la réaction inverse (en dénominateur):

$$\tau = C_i^0 \int_0^x \frac{dx}{\overrightarrow{k}_B C_i^{\overrightarrow{n}} - \overleftarrow{k}_B C_p^{\overleftarrow{n}}} \qquad (4.15)$$

où $\overrightarrow{k}_B$ et $\overleftarrow{k}_B$ sont respectivement les constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction inverse;

C_i^0 la concentration de départ de la substance initiale;

C_i sa concentration courante;

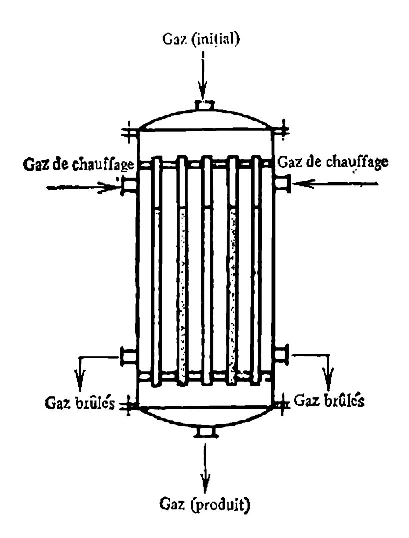
C_p la concentration courante du produit de réaction;

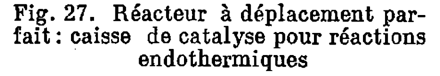
$\overrightarrow{n}$ et $\overleftarrow{n}$ respectivement l'ordre de la réaction directe et de la réaction inverse.

Le modèle de déplacement permet de calculer plusieurs types de réacteurs technologiques, tels que caisses de catalyse à catalyseur placé dans des tubes (fig. 27), fours à cuve, absorbeurs et désorbeurs à parois mouillées, réacteurs creux pour procédés homogènes en phase gazeuse, dont la tour d'oxydation de NO en NO_2 (fig. 28), et tours à garnissage arrosé de liquide dans les cas où la hauteur de la tour est assez grande (10 à 20 m), la vitesse du gaz peu élevée et la densité d'arrosage (consommation de liquide par unité d'aire de la section transversale de la tour) pas trop importante.

Le *réacteur à agitation parfaite* (*à mélange complet*) est caractérisé par ce que les particules du réactif (ion, molécule ou grain d'un solide) qui pénètrent à chaque instant donné dans l'appareil ont, grâce à une agitation intense, la même probabilité que les autres particules de le quitter les premières. Dans ces réacteurs, tout élément de volume est immédiatement mélangé à tout le contenu du réacteur, car la vitesse de mouvements cycliques en hauteur et en section de l'appareil est de loin supérieure à la vitesse de déplacement linéaire le long de l'axe du réacteur. Dans ce cas, le coefficient effectif de diffusion $D_{eff} = \infty$ et, en vertu de l'équation (4.12), le nombre caractéristique $Pe = 0$. Le modèle physique du réacteur à agitation parfaite (à mélange complet) peut être représenté par un mélangeur à hélice ou à tout autre agitateur puissant (fig. 29).

Les variations de la concentration des réactifs, du taux de transformation et de la vitesse de transformation (u) dans le volume d'un




Fig. 27. Réacteur à déplacement parfait : caisse de catalyse pour réactions endothermiques

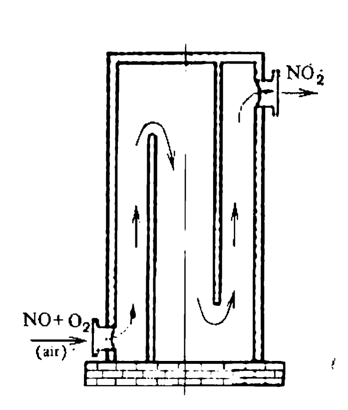


Fig. 28. Réacteur à déplacement parfait : tour d'oxydation vide à cloisons

réacteur à mélange complet sont décrites par les lignes de la figure 30, dont l'allure correspond pleinement au modèle physique du réacteur. Le temps réel de séjour d'une particule isolée dans un réacteur à agitation parfaite peut varier entre 0 et ∞, le temps moyen τ_{moyen} pouvant être déduit de l'équation (4.11) en tant que temps de débit moyen.

Vu l'égalisation instantanée des champs de concentration et de température (par suite de l'agitation parfaite), la description mathématique du réacteur peut se faire sans recourir aux équations différentielles. Alors, le modèle du réacteur à agitation parfaite se vérifie par la relation suivante (étant donné que la concentration initiale du produit intéressant $C_p = 0$):

$$\tau_{\text{moyen}} = \frac{v}{V_r} = \frac{C_i^0 x}{k_m C_i^n} = \frac{1}{k_m (C_i^0)^{n-1}} \frac{x}{(1-x)^n} \qquad (4.16)$$

qui est l'équation caractéristique du réacteur à mélange complet et à écoulement.

Si un tel réacteur abrite une réaction réversible, il vient:

$$\tau_{\text{moyen}} = \frac{C_i^0 x}{\vec{k}_m \vec{C}_i^n - \overleftarrow{k}_m \overleftarrow{C}_p^n} \qquad (4.17)$$

La vitesse d'un procédé effectué dans les conditions de mélange complet en conformité avec les

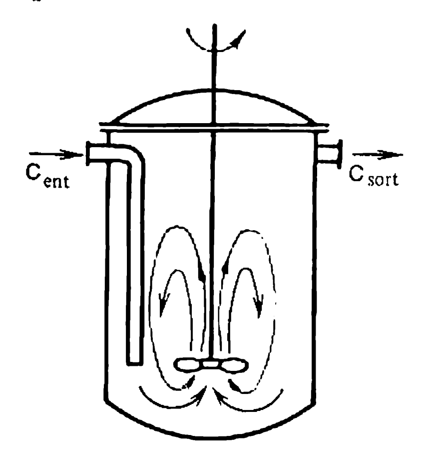


Fig. 29. Réacteur à agitation parfaite: mélangeur à hélice

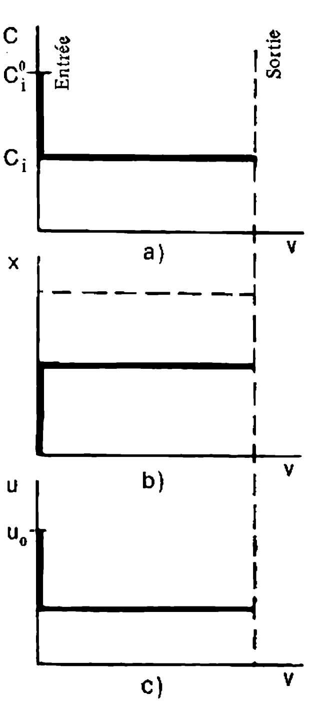


Fig. 30. Variation de la concentration (*a*), du taux de transformation (*b*) et de la vitesse de transformation (*c*) dans un réacteur à agitation parfaite

équations (3.23) et (3.26) s'écrit comme suit:

$$u = G/\tau = k_m v \Delta C_f \quad (4.18)$$

où v est le volume réactionnel;
ΔC_f la force motrice finale.

A ce type de réacteurs pour les systèmes G-L, L-S, G-L-S appartiennent les mélangeurs à dispositifs d'agitation mécaniques (v. fig. 29), pneumatiques et à jet, les appareils à lit mouvant (v. fig. 14) et les réacteurs où le liquide est pulvérisé par l'énergie cinétique d'un courant de gaz (tels les absorbeurs Venturi, fig. 31).

L'augmentation du nombre de tours n de l'agitateur (ou de la vitesse des courants de gaz et de liquide) assure, d'une part, une

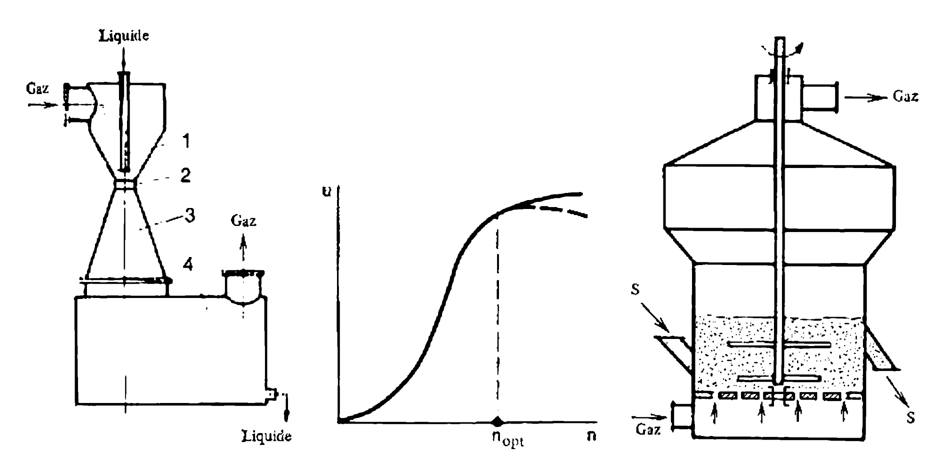


Fig. 31. Réacteur à agitation parfaite (absorbeur Venturi): 1 — tuyère; 2 — col d'entrée; 3 — chambre de mélange; 4 — chambre de séparation

Fig. 32. Vitesse de procédé u en fonction de la vitesse de rotation n de l'agitateur dans un réacteur à mélange complet

Fig. 33. Réacteur à mélange complet: appareil à lit fluidisé avec agitateur mécanique

agitation plus intense, l'appareil se rapprochant ainsi du réacteur à mélange complet; d'autre part, la vitesse de procédé croît alors jusqu'à une certaine limite (fig. 32), au-delà de laquelle la vitesse de transformation u peut diminuer. La valeur optimale de n correspond à un taux de transformation pour lequel les résistances à la diffusion sont déjà insignifiantes, mais la force motrice de procédé diminue quand on accélère l'agitation. Une augmentation trop importante de la vitesse de rotation de l'agitateur peut donc s'avérer inutile du point de vue économique.

Dans le système G-S, ce sont les appareils à lit fluidisé de grains solides qui présentent le plus d'analogie avec les réacteurs à agitation parfaite, surtout en ce qui concerne les appareils à agitation mécanique (fig. 33). En sont également proches les appareils à cage cyclone

dont on se sert pour brûler le soufre et griller les minerais sulfurés.

Dans un réacteur à agitation isolé, la force motrice tend vers zéro quand les taux de transformation sont élevés, la vitesse de procédé diminuant en conséquence. Pour obtenir un rendement total suffisant, on utilise une *cascade de réacteurs à agitation parfaite* (fig. 34) avec un taux de transformation relativement peu élevé à chaque étage. Dans une telle cascade, la composition du mélange réactionnel change quand il passe d'un appareil dans un autre, alors

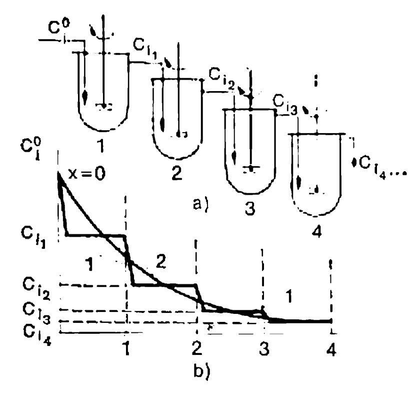


Fig. 34. Cascade de réacteurs à agitation:

a — schéma de principe; *b* — variation de concentration de la matière première de base suivant les étages de la cascade (*1*) et en moyenne (*2*)

Fig. 35. Taux de transformation en fonction du nombre de réacteurs N d'une cascade

que les champs de concentration et de température ne présentent aucun gradient à l'intérieur de chaque appareil. Le calcul d'une cascade de réacteurs se fait par sommation de toutes les variations intervenant dans chaque étage de la cascade. La concentration en matière première à la sortie du N-ième réacteur de la cascade pour une réaction irréversible d'ordre 1 s'écrit donc:

$$C_{\mathrm{i}_N} = \frac{C_{\mathrm{i}}^0}{(1+k_{\mathrm{m}}\tau)^N} \qquad (4.19)$$

L'équation (4.19) permet de trouver le nombre de réacteurs d'une cascade, nécessaire pour atteindre un taux de transformation requis:

$$N = \frac{\log\,(C_{\mathrm{i}}^0/C_{\mathrm{i}_N})}{\log\,(1+k_{\mathrm{m}}\tau)} = \frac{\log x}{\log\,(1+k_{\mathrm{m}}\tau)} \qquad (4.20)$$

Lorsque $N > 4$, la variation de la force motrice de procédé dans une cascade de réacteurs à agitation s'approche du régime de déplacement parfait.

L'équation de la vitesse de procédé pour une cascade de N réacteurs ($N > 4$) est de la forme:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k_m \left(\sum_{i=1}^{m} v_i \right) N \Delta C_{\text{moyen}} \qquad (4.21)$$

où $\sum_{i=1}^{m} v_i$ est la somme des volumes réactionnels;

ΔC_{moyen} la force motrice moyenne pour toute la cascade calculée en tant que moyenne logarithmique.

Quand le nombre des réacteurs de la cascade croît, le volume réactionnel nécessaire pour obtenir un même taux de transformation doit diminuer (fig. 35). Dans chacun des types de réacteurs considérés, on réalise des régimes de température variables.

Régime de température. Suivant le régime de température utilisé, les réacteurs peuvent être adiabatiques, isothermes ou polythermiques (à programme réglable).

Les *réacteurs adiabatiques* ne présentent aucun échange de chaleur avec le milieu environnant (ils sont munis d'un bon calorifugeage), les réactifs s'écoulant sans agitation. Toute la chaleur de réaction est accumulée par le courant des espèces réagissantes. En tout point du réacteur (en hauteur), le régime de température est défini par l'équation

$$t_f = t_i \pm \frac{\sum q_r}{G\bar{c}} x = t_i \pm \frac{C_i^0 q_r}{\bar{c}} \qquad (4.22)$$

où t_f et t_i sont respectivement les températures finale et initiale du système;

q_r l'effet thermique de réaction (de procédé) pour la transformation complète de la matière première de base ou pour le passage complet du constituant principal d'une phase à une autre dans les procédés hétérogènes;

G la quantité totale de mélange réactionnel, en kg;

$\bar{c}$ la capacité calorifique moyenne du mélange pour l'intervalle de températures $t_i - t_f$, en kJ/(mol·K);

x le taux de transformation.

La relation (4.22) est l'équation d'une droite que l'on peut représenter comme

$$t_f = t_i \pm \lambda x \qquad (4.23)$$

où $\lambda = \frac{\left(\sum q_r\right) x}{G\bar{c}} = \frac{C_i^0 q_r}{\bar{c}}$ est le coefficient adiabatique du procédé.

Le signe « + » répond à un processus exo, le signe « — » à un processus endothermique. On peut exprimer la grandeur λ en tant que tangente de l'angle d'inclinaison de la droite (fig. 36).

Le taux de transformation, la vitesse de réaction et la tempé-

rature varient en fonction de la hauteur d'un réacteur adiabatique à déplacement où se produit une réaction exothermique suivant la courbe représentée fig. 37. La vitesse de réaction est faible à l'entrée de l'appareil (faibles taux de transformation) à cause de la tem-

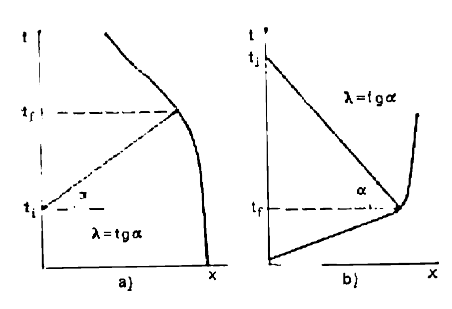


Fig. 36. Température finale de procédé t_f en fonction du taux de transformation x pour une réaction exothermique (a) et pour une réaction endothermique (b) dans un réacteur adiabatique à déplacement parfait

Fig. 37. Variation de la température t, de la vitesse de réaction u et du taux de transformation x avec la hauteur d'un réacteur adiabatique à déplacement parfait

pérature peu élevée du système. Elle est également faible au voisinage de la sortie de l'appareil où le taux de transformation tend vers $x_{éq}$ (ou vers l'unité).

Ce type de fonctionnement est caractéristique des caisses de catalyse à lit filtrant de catalyseur, des réacteurs à chambre pour transformations homogènes, des absorbeurs à équicourant munis d'un revêtement calorifuge, etc.

Les *réacteurs isothermes* se caractérisent par une température constante dans tous les points du volume réactionnel, soit $t_f = t_{moyen}$ dans le temps et dans l'espace. La vitesse de procédé ne dépend que de la concentration des espèces réagissantes.

Il existe plusieurs voies pour réaliser l'isothermie. On peut s'en rapprocher en utilisant des échangeurs de chaleur placés dans le volume réactionnel (pour évacuer la chaleur des réactions exothermiques ou pour en amener dans les réactions endothermiques). Dans ce cas, il faut que la chaleur évacuée ou apportée dans chaque volume élémentaire de l'appareil (Q_p) soit égale à la chaleur de réaction Q_r:

$$Q_r = q_r C_1^0 x G = k_t F \Delta t_{moyen} \tau = Q_p \tag{4.24}$$

où k_t est le coefficient de transmission de chaleur à travers la surface d'échange thermique F avec la force motrice moyenne Δt_{moyen} pendant le temps τ.

Le régime isotherme se réalise dans les appareils à agitateur et dans les réacteurs à lit fluidisé: là où le régime hydrodynamique assure un mélange quasi complet des réactifs avec les produits de la réaction et les espèces inertes. Ces réacteurs marchent de façon iso-

therme si la température est réglée à l'aide d'échangeurs de chaleur (mais sans que Q_p soit égale à Q_r), ou bien de façon isotherme et adiabatique à la fois quand la température est égale à la température finale dans la totalité du volume.

On a un régime plus ou moins isotherme quand la valeur de λ est petite: dans les réacteurs présentant une faible concentration en matières premières et dans les réactions à faible effet thermique. Il y a des cas où l'isothermie dans un réacteur est due à l'équilibre thermique des transformations exo ou endothermique quand, par exemple, la chaleur d'une réaction exothermique est compensée par l'évaporation du solvant (eau).

On appelle *polythermiques* les réacteurs où la chaleur de réaction n'est compensée qu'en partie par évacuation (apport) de chaleur ou bien par des processus à effet thermique de signe contraire à celui du processus principal. Etant donné que l'apport partiel de chaleur est calculé (programmé) au stade de l'étude et qu'il est réglable en fonction des variations du régime, ces appareils sont aussi dits à programme réglable. On range dans cette catégorie les réacteurs à faible taux de mélange et à échangeurs de chaleur placés dans le volume réactionnel, tels que les caisses de catalyse tubulaires. Dans ces appareils, la température des processus exothermiques varie en fonction de la hauteur suivant une courbe caractéristique (fig. 38).

La variation de température pour chaque volume élémentaire en fonction de la hauteur d'un réacteur polythermique à déplacement est donnée par l'équation

$$t_t - t_f = \Delta t = \pm \frac{\Delta_r H^0 C_i^0 x}{\bar{c}} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G \bar{c}} \qquad (4.25)$$

et le taux de transformation par

$$x = \pm \frac{\bar{c} \Delta t}{\Delta_r H C_i^0} \pm \frac{k_T F \Delta t \tau}{G \Delta_r H C_i^0} \qquad (4.26)$$

où F est la surface d'échange thermique et $\Delta_r H = -q_r$.

Le régime polythermique est caractéristique de nombreux fours verticaux: hauts fourneaux, fours à chaux, etc., de la plupart des tours à garnissage destinées à l'absorption ou à la désorption.

Comparaison des réacteurs à différents régimes hydrodynamiques et thermiques. On compare les réacteurs en analysant l'équation de la vitesse globale de procédé (3.26). Cela permet de choisir le type adéquat de réacteur pour chaque procédé donné. En choisissant le réacteur, il faut savoir que les réacteurs à agitation marchent dans les conditions isothermes et que les réacteurs à déplacement présentent, le plus souvent, un régime adiabatique ou polythermique. La variation de température dans le réacteur $\Delta t = t_f - t_i$ est donnée, dans ce dernier cas, par l'équation de l'adiabate (4.22) ou (4.23). Pour tout procédé et pour tout taux de transformation donné, les températures finales seront les mêmes dans les réacteurs à déplacement (t_f) et dans les réacteurs à agitation ($t_{moyen} = t_f$)

si le coefficient adiabatique λ est constant [v. l'équation (4.23)] et que les températures initiales t_i soient égales. La température moyenne en fonction de la hauteur d'un réacteur à déplacement est trouvée en tant que moyenne logarithmique:

$$t_{\text{moyen}} = \frac{t_f - t_i}{2{,}3 \log \frac{t_f}{t_i}} \tag{4.27}$$

La comparaison des régimes de température pour les procédés exothermiques est présentée fig. 39. Les températures initiales étant

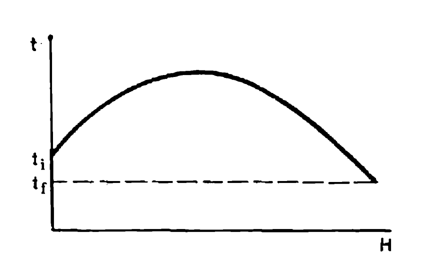


Fig. 38. Variation de la température suivant la hauteur d'un réacteur polythermique

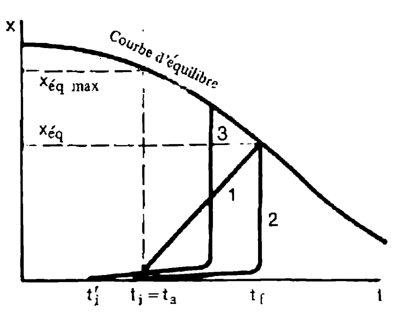


Fig. 39. Comparaison des régimes des réacteurs adiabatiques à déplacement et des réacteurs isothermes à mélange:
1 — adiabate; *2* et *3* — isothermes

égales, l'avantage des réacteurs à agitation consiste avant tout dans ce que la température moyenne temporelle donnée par l'isotherme *2* est supérieure de *m* fois à celle donnée par l'adiabate *1*:

$$m = \frac{t_f \, 2{,}3 \log \frac{t_f}{t_i}}{t_f - t_i} \tag{4.28}$$

On constate que la constante de vitesse de réaction qui croît avec la température d'une façon exponentielle suivant l'équation d'Arrhenius (3.40) ou (3.41) peut être plusieurs fois plus élevée (5 à 10 fois) dans les réacteurs à agitation que dans les réacteurs à déplacement, si l'effet thermique est suffisamment grand. Dans les réacteurs industriels dont le régime est voisin du mélange complet des réactifs, la constante de vitesse augmente encore plus du fait de l'absence de foyers locaux de refroidissement que l'on trouve ordinairement dans les réacteurs à déplacement (surtout près des parois). De plus, un accroissement considérable de constante de vitesse se produit grâce à l'élimination des résistances à la diffusion lors de l'agitation.

Toutefois, la force motrice dans les appareils à agitation est égale à la force finale ΔC_f [v. les équations (3.37) et (3.38)] et peut être plusieurs fois moins grande que dans un réacteur à déplacement, si

le taux de transformation est élevé dans un réacteur ordinaire ou dans un étage d'un réacteur sectionné. Il est possible d'exprimer la force motrice par la différence entre le rendement à l'équilibre et le taux de transformation $x_{éq} - x$. Au début d'un processus adiabatique, elle est maximale: $\Delta C = (x_{éq})_{max}$, alors que dans un processus isotherme on a toujours $x_{éq} > x$ (fig. 39). L'agitation présente, par rapport au régime de déplacement, l'inconvénient de consommer une énergie supplémentaire pour mélanger les réactifs.

Ainsi, dans le cas des procédés exothermiques, les réacteurs à agitation ne sont efficaces, à températures égales des espèces de départ, que si l'intensification du procédé compense économiquement la dépense d'énergie pour agiter les réactifs: si l'accroissement de la constante de vitesse de réaction est plus important que la diminution de la force motrice de procédé. Voilà pourquoi dans les réacteurs à agitation, on a le plus souvent recours aux procédés selon l'isotherme *3* (v. fig. 39), car, dans les conditions d'une bonne agitation, la température des réactants arrivant dans le réacteur (t_i) peut être inférieure au point de réaction (à la température d'amorçage du catalyseur t_a par exemple), alors qu'on doit toujours avoir $t_i \geqslant t_a$ dans un réacteur à déplacement.

Quand le procédé est conduit suivant l'isotherme *3* (v. fig. 39), sa force motrice dans un réacteur à agitation peut être proche de ΔC de déplacement, mais la constante de vitesse présente alors un accroissement moins considérable. On peut faire varier les coordonnées de l'isotherme *3* entre t_f (isotherme *2*) et t_a, en calculant t_i à l'aide de l'équation de l'adiabate à x donné. Un autre avantage de l'isotherme *3* dans quelques procédés est le fait de consommer moins d'énergie pour chauffer les espèces de départ en amont du réacteur. En ce qui concerne les procédés endothermiques, les réacteurs à agitation sans apport de chaleur à l'intérieur de l'appareil y sont moins avantageux que dans le cas des procédés exothermiques, car là on voit diminuer à la fois la force motrice et la constante de vitesse dans le domaine cinétique. Mais l'agitation est utile dans ces réacteurs: elle réduit la résistance à la diffusion.

Quantitativement, l'intensité de fonctionnement est exprimée par comparaison des temps de séjour des réactifs dans les réacteurs à agitation et à déplacement. Nous ferons cette comparaison pour une réaction d'ordre 1. L'équation totale de la vitesse de procédé exprimée à l'aide du taux de transformation x (rendement en produit par rapport à la matière première de base) s'écrit:

$$u = k\Delta C = k\,(1 - x) \qquad (4.29)$$

La valeur du taux de transformation x étant fixée, l'équation (4.29) prend les formes suivantes:

a) pour un réacteur à déplacement

$$u = \frac{dx}{d\tau_d} = k_d\,(1 - x) \qquad (4.30)$$

b) pour un réacteur à agitation

$$u = \frac{x}{\tau_a} = k_a (1-x) \tag{4.31}$$

Le temps nécessaire pour atteindre le rendement x requis est tiré de (4.30):

$$\tau_d = \frac{1}{k_d} \ln \frac{1}{1-x} \tag{4.32}$$

et de (4.31):

$$\tau_a = \frac{1}{k_a} \frac{x}{1-x} \tag{4.33}$$

Le rapport des temps de séjour des réactifs dans le réacteur nécessaires pour atteindre la valeur fixée de x est

$$\eta = \frac{\tau_a}{\tau_d} = -\frac{k_d}{k_a} \frac{x}{(1-x) \ln (1/1-x)} \tag{4.34}$$

où k_d/k_a exprime la diminution de la durée de contact dans les réacteurs à agitation par suite de l'augmentation de la constante de vitesse.

En règle générale,

$$\frac{k_d}{k_a} \ll 1, \quad \frac{x}{(1-x) \ln (1/1-x)} > 1$$

et caractérise la diminution de la force motrice de procédé.

Le rapport τ_a/τ_d conditionne la valeur optimale de l'isoterme dans les réacteurs à agitation.

La plupart des réacteurs industriels fonctionnent avec un mélange partiel ou local des réactifs avec les produits: le réacteur réel occupe donc une certaine position intermédiaire entre le réacteur à agitation parfaite et celui à déplacement parfait. Ces réacteurs sont décrits avec une bonne précision par le modèle dit de diffusion.

Mathématiquement, le *modèle de diffusion* est exprimé par des équations qui tiennent compte de la variation de concentration due non seulement à la transformation chimique (comme c'est le cas lors du déplacement parfait), mais aussi au fait que les réactifs et les produits sont quelque peu mélangés par diffusion moléculaire ou turbulente. On peut obtenir ce modèle en ajoutant au modèle de déplacement parfait des termes exprimant ce mélange de phases dans l'appareil réel.

L'agitation radiale nivèle les champs de température et de concentration dans la couche horizontale (élémentaire) et égalise les temps de séjour des particules isolées. Une telle agitation est donc toujours utile, sans avoir un effet sensible sur le modèle du réacteur. L'équation du modèle diffusionnel s'écrit donc ordinairement sous une forme monoparamétrique en ne prenant en considération que le transfert longitudinal. Pour une réaction chimique irréversible de

n-ième ordre dans le régime stationnaire, elle se présente comme suit :

$$\vec{u} = k_d C_1^n = w \frac{\partial C_1}{\partial H} - D_H \frac{\partial^2 C_1}{\partial H^2} \qquad (4.35)$$

où D_H est le coefficient d'agitation longitudinale, égal au coefficient effectif de diffusion.

On peut récrire l'équation (4.35) sous une forme sans dimension :

$$\frac{1}{\mathrm{Pe}_H} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{\partial x}{\partial z} - \varphi(x, T, \ldots) = 0 \qquad (4.36)$$

où $\varphi(x, T, \ldots)$ est un terme cinétique qui exprime la variation de concentration au cours de la réaction chimique ;
$z = h/H$ est la hauteur sans dimension.
Le nombre caractéristique de Péclet

$$\mathrm{Pe} = wH/D \qquad (4.37)$$

On résout l'équation (4.37) en admettant certaines conditions aux limites et en utilisant, le plus souvent, un ordinateur digital.

L'équation (4.36) est valable pour tous les réacteurs réels fonctionnant sans zones stagnantes et sans dérivation (retour) des réactifs. Si $\mathrm{Pe}_H = 0$ ($D_H = \infty$), l'équation (4.36) se transforme en modèle du mélange complet. Lorsque $\mathrm{Pe}_H = \infty$ ($D_H = 0$), on est en présence du modèle du déplacement parfait. L'allure de la variation de concentrations en fonction de la hauteur du réacteur pour quelques valeurs différentes de Pe (fig. 40) en fournit une confirmation.

Pour comparer le fonctionnement d'un réacteur réel avec celui du réacteur à déplacement, on peut confronter les durées du procédé calculées suivant les équations (4.13) et (4.36), comme cela a été fait pour comparer entre eux les réacteurs à agitation et à déplacement.

Afin d'établir le modèle du réacteur, on examine les *courbes de réponse* : la réaction de l'appareil à une action extérieure. Ordinairement, on utilise à cette fin la méthode par impulsions : la perturbation est appliquée instantanément sous forme d'une impulsion (introduction d'un traceur — espèce facilement détectable — colorants, particules marquées, isotopes radioactifs, substances fluorescentes). Après quoi, on relève la courbe de réponse qui montre, pratiquement, le temps de séjour du traceur dans l'appareil. La figure 41 présente les courbes caractéristiques de réponse à une perturbation impulsionnelle pour trois types de réacteurs : à déplacement parfait, à agitation parfaite et à régime arbitraire.

Si le traceur est introduit de façon instantanée dans un réacteur à déplacement parfait, il réapparaîtra au bout d'un temps $\tau = \tau_0$ à la sortie de l'appareil, en totalité et à la même concentration : toutes les particules se déplacent avec la même vitesse et l'agitation est absente (fig. 41, courbe *1*). Quand on introduit instantanément le

traceur dans un réacteur à agitation parfaite (v. fig. 29), il se répartit immédiatement d'une façon uniforme dans tout le volume de l'appareil (se mélange instantanément). Ensuite, grâce à l'écoulement linéaire, la concentration du traceur diminuera progressivement en fonction du temps dans le volume et à la sortie de l'appareil (fig. 41, courbe *2*).

Un réacteur réel peut présenter des courbes de réponse différentes. La courbe *3* de la figure 41 correspond plutôt à un des volumes élémentaires de l'espace réactionnel du modèle diffusionnel du

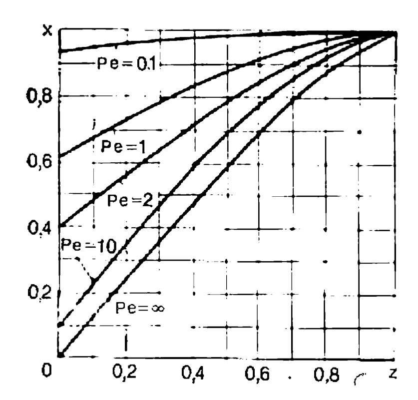


Fig. 40. Distribution des concentrations suivant la hauteur du réacteur en fonction des valeurs de Pe

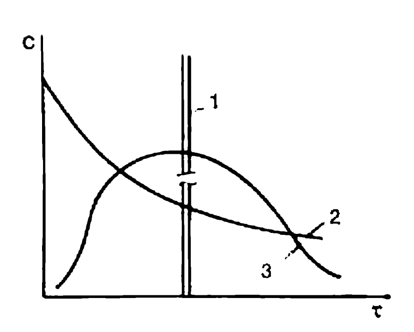


Fig. 41. Courbes de réponse à une impulsion dans les réacteurs de types différents:

1 — à déplacement parfait; *2* — à agitation parfaite; *3* — à régime arbitraire

réacteur. L'examen des courbes de sortie (des courbes de réponse) est largement utilisé pour la simulation des réacteurs chimiques.

Or, tous les procédés réels ne peuvent être décrits à l'aide des modèles considérés plus haut. Tels sont, notamment, les procédés d'affinage à écoulement en by-pass et à écoulement de circulation, ainsi que les procédés qui présentent des zones stagnantes des réactifs ou des produits. Dans ces cas-là, on applique des modèles combinés qui considèrent l'appareil comme constitué de zones isolées, parallèles ou en série, que l'on peut décrire à l'aide d'un des modèles ci-dessus.

D'une façon générale, le choix du type de réacteur pour tel ou tel procédé est influencé non seulement par la nature de l'agitation, mais aussi et avant tout par celle de la transformation, par l'état d'agrégation des réactifs, par la réversibilité de la réaction, par son effet thermique, par les conditions requises de température et de pression, etc.

4.3. Stabilité du fonctionnement du réacteur

Comme nous l'avons déjà dit, les réacteurs chimiques doivent être stables. On appelle *stables* les systèmes qui retrouvent leur état initial lorsque l'action d'une perturbation extérieure a cessé. Quand le régime de fonctionnement d'un réacteur est stationnaire, tous les paramètres demeurent inchangés dans le temps et dans l'espace de l'appareil. On caractérise la stabilité du fonctionnement par la sensibilité du réacteur à la variation de tel ou tel paramètre du régime.

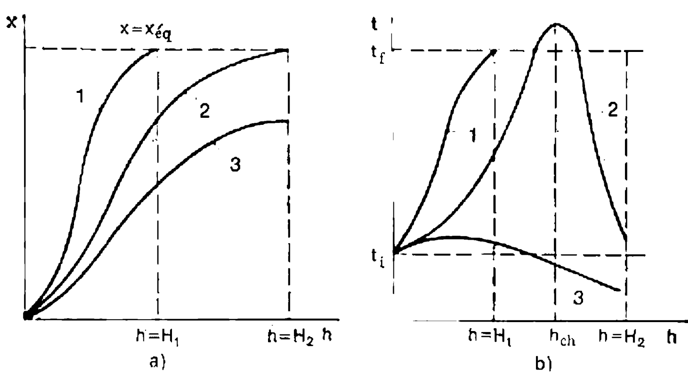


Fig. 42. Sensibilité paramétrique du réacteur à déplacement parfait. Effet de la température initiale sur la variation du taux de transformation (*a*) et de la température (*b*) suivant la hauteur du réacteur *h*:

1 — régime adiabatique; *2* — évacuation faible de chaleur; *3* — évacuation intense de chaleur; *h* — hauteur courante du réacteur (volume)

La *sensibilité paramétrique* P est une dérivée de la perturbation d'entrée y suivant le paramètre de sortie x:

$$P = dy/dx \tag{4.38}$$

La perturbation à l'entrée peut être un changement de température, de débit des réactifs, de concentration, de vitesse d'écoulement, et ainsi de suite. La sensibilité paramétrique exprime l'effet des paramètres d'entrée du procédé sur ses paramètres de sortie. Plus P est élevée, moins le fonctionnement du réacteur est stable. Ainsi, la sensibilité paramétrique à la température pour un réacteur à déplacement parfait, dans lequel se déroule une réaction exothermique d'ordre 1, est le rapport entre les vitesses de dégagement et d'évacuation de chaleur. L'allure de la variation de température et de taux de transformation en fonction de la hauteur du réacteur dépend dans ce cas du régime thermique de fonctionnement du réacteur (fig. 42). Si le régime est adiabatique (courbe *1*), le taux de transformation devient voisin du rendement à l'équilibre pour une faible hauteur de la couche H_1 et la température atteint sa valeur finie (à la sortie de l'appareil).

Si l'évacuation de chaleur (par exemple à travers les surfaces d'échange de chaleur uniformément réparties le long de l'axe vertical d'un réacteur tubulaire) est insuffisante, le taux de transformation diminue à cause de la réduction de la vitesse de réaction (de transformation), en n'atteignant $x_{éq}$ qu'au niveau d'une hauteur plus grande de l'espace réactionnel (courbe *2*), mais le rendement à l'équilibre est plus élevé dans ce cas. Par suite de la réduction de la vitesse de procédé, quand le taux de transformation augmente, à la hauteur de l'espace réactionnel h_{ch} la vitesse d'évacuation de chaleur commence à dépasser le dégagement de chaleur : on voit alors la température baisser avec la hauteur du réacteur. La courbe $t = f(h_{ch})$ peut donc avoir une allure extrémale : dans le réacteur on voit surgir ce qu'on appelle *point chaud* h_{ch} qui répond à la température maximale du réacteur. Ce point chaud s'avère souvent bien dangereux, pouvant provoquer une altération thermique de la masse de contact, le frittage de la phase solide (« échafaudage »), la destruction thermique des produits de la réaction ou des substances de départ, le brûlage de la paroi de l'appareil, etc. Il va de soi que tout cela perturbe le fonctionnement stable des appareils.

L'accroissement de température se traduit par une croissance exponentielle de la constante de vitesse et de la vitesse globale de réaction (à conditions égales). Dans un procédé exothermique, le dégagement de chaleur est proportionnel à la vitesse de réaction ($\Delta Q = \Delta Hu$). La condition de stabilité du régime thermique du réacteur dans un procédé exothermique est une vitesse d'évacuation de chaleur supérieure à l'accroissement de la vitesse de dégagement de chaleur lors de l'élévation de la température. En partant de cette règle, il faut disposer les échangeurs de chaleur le long de l'axe vertical du réacteur et régler la température de l'agent frigorifique envoyé dans ces échangeurs.

4.4. Simulation des procédés chimiques et des réacteurs

Le rendement d'un réacteur est fonction des transformations physiques et chimiques qui s'y produisent et de sa construction (du type de réacteur). Mais l'analyse des lois de la cinétique formelle de la transformation chimique ne fournit qu'une idée générale de la vitesse, sans indiquer comment réaliser le procédé dans les conditions industrielles (sans caractériser le type de réacteur). Quand on a à choisir le réacteur et à déterminer son rendement, on est souvent obligé d'avoir recours à l'étude expérimentale, en extrapolant les résultats de l'expérience aux conditions industrielles. Ce passage des conditions expérimentales (celles d'un laboratoire ou d'une installation pilote) aux conditions réelles de la production est réalisé par simulation.

Simulation. La simulation est la confrontation de l'information

obtenue par une voie quelconque avec l'information qu'on a tirée du modèle d'un phénomène ou d'un processus.

On donne ordinairement le nom de *modèles* aux systèmes qui ne reflètent que certains aspects, limités dans la direction voulue, des phénomènes formant un processus donné.

La simulation d'un procédé et du réacteur qui lui correspond débute généralement par l'étude de l'essence physique du phénomène, par la détermination des variables qui influent sur le phénomène concerné. A cet effet, on établit ce qu'on appelle *dépendance fonctionnelle générale*. Ainsi, la vitesse d'un procédé dépend de toute une série de facteurs: concentration des réactifs C_i et des produits de la réaction C_p, coefficients effectifs de diffusion des réactifs D_i et D_p, température T, pression P, vitesses d'écoulement des réactifs et des produits w_i et w_p, leurs densités ρ_i et ρ_p, viscosités μ_i et μ_p, tension superficielle ou adhésion σ, coefficients de conductibilité thermique λ, activité des catalyseurs employés A_c, caractéristiques géométriques de l'appareil Γ (telles que hauteur H, diamètre D ou une dimension linéaire quelconque l), et ainsi de suite. La dépendance fonctionnelle générale de la vitesse de procédé par rapport aux paramètres énumérés s'écrit:

$$u = f\,(C_i\,;\ C_p\,;\ D_i\,;\ D_p\,;\ T\,;\ P\,;\ w_i\,;\ w_p\,;\ \rho_i,\ \rho_p\,;\ \mu_i\,;\ \mu_p\,;\ \sigma;\ \lambda\,;\ A_c\,;\ \Gamma\,;\ l\,;\ \ldots) \quad (4.39)$$

Ensuite, on peut représenter la dépendance (4.39) sous forme d'un système d'équations liant les paramètres principaux qui en font partie. Usuellement, on décrit tel ou tel procédé technologique (et l'appareil où ce procédé sera réalisé) à l'aide des équations fondamentales suivantes: 1° équations stœchiométriques de la réaction chimique; 2° équation de la vitesse de la réaction chimique; 3° équation de la conservation de la masse des corps; 4° équation hydrodynamique; 5° équation de la conservation de l'énergie.

Normalement, le système de ces équations ne peut être résolu, sous sa forme analytique, que dans des cas bien rares. Le plus souvent, on est obligé d'admettre plusieurs hypothèses simplificatrices, des conditions initiales et aux limites, après quoi les équations sont résolues d'une façon particulière.

On distingue trois types de simulation: simulation d'après l'égalité des relations particulières fondamentales, simulation physique et simulation mathématique.

Egalité des relations particulières fondamentales. Ce type de simulation est le plus souvent utilisé par les spécialistes d'étude lorsqu'ils ont à reporter une opération relativement peu importante d'une échelle sur une autre.

Une telle simulation ne nécessite pas d'établir et de résoudre des équations compliquées, car elle se fonde entièrement sur l'analogie des phénomènes et des processus qui ont parfaitement fait leurs preuves à l'échelle industrielle.

Exemple. Une usine d'avant-garde produisant de l'acide sulfurique dispose d'une tour d'absorption de SO_3, à travers laquelle on envoie 28,5 m³/s d'un gaz de composition connue. La tour de diamètre $D_1 = 6$ et de hauteur $H_1 = 10$ m est arrosée avec de l'acide dont la quantité $G_1 = 282$ m³/h. On élabore le projet d'un nouvel atelier qui consommera 50 m³ de gaz par seconde. Il faut trouver les dimensions de la tour et la quantité d'acide destinée à l'arrosage.

Réponse. Dans le cas considéré, les relations particulières de base sont: 1° la vitesse fictive du gaz w dans la tour; 2° la densité d'arrosage θ (rapport du débit du liquide à la section de la tour); 3° le rapport de la hauteur de la tour à son diamètre H_1/D_1.

L'aire de section de la tour en service

$$S_1 = 0{,}785 \cdot 6^2 = 28{,}2 \text{ m}^2$$

La vitesse du gaz dans cette tour

$$w_1 = 28{,}5/28{,}2 = 1 \text{ m/s}$$

et la densité d'arrosage

$$\theta_1 = \frac{282}{28{,}2} = 10 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2/\text{h}}$$

le rapport de la hauteur au diamètre

$$H_1/D_1 = 10/6 = 1{,}67$$

On détermine la section de la tour à l'étude en partant de la consommation donnée:

$$S_2 = 50/1 = 50 \text{ m}^2$$

ce qui répond au diamètre

$$D_2 = \sqrt{50/0{,}785} = 8 \text{ m}$$

Connaissant H/D, on détermine la hauteur de la tour à construire:

$$H_2 = 1{,}67 \cdot 8 = 14 \text{ m}$$

Le débit de l'acide utilisé pour l'arrosage

$$G_2 = 8^2 \cdot 0{,}785 \cdot 10 = 500 \text{ m}^3\text{/h}$$

Simulation physique. Dans ce cas, on étudie le modèle physique du phénomène concerné reproduit à des échelles différentes. On examine l'effet de divers facteurs (surtout physiques: vitesse d'écoulement, intensité d'agitation, température, pression, dimensions géométriques). Si l'on considère la vitesse d'un procédé chimique, on suppose que la cinétique de la transformation chimique proprement dite est connue: décrite par les équations cinétiques appropriées.

Les expériences sont effectuées directement sur modèle étudié, les résultats étant exprimés à l'aide d'équations de similitude sans dimensions. La forme sans dimensions permet d'extrapoler les relations obtenues à un groupe de phénomènes similaires. En règle générale, une équation de similitude comprend une série de critères (nombres caractéristiques) et de simplexes de similitude. Ordinairement, on prend en considération les critères de similitude cinétiques, diffusionnels, thermiques et hydrodynamiques.

Les *critères de similitude cinétiques* sont: *nombre caractéristique de Damköhler* qui caractérise le rapport de la vitesse de réaction chi-

mique à la variation de la concentration de la matière première de base avec la hauteur (la longueur) du réacteur:

$$\mathrm{Da} = u\tau/C = u/(VC) \qquad (4.40)$$

le *nombre caractéristique de Margoulis* (ou *de Stanton*) qui caractérise le rapport de la vitesse de procédé à la vitesse de courant réactionnel:

$$\mathrm{Ma} = k/w \qquad (4.41)$$

Ici, la vitesse de procédé est exprimée par la constante de vitesse.

Le critère cinétique qui prend en considération l'effet du rapport entre l'énergie d'activation et la température sur la vitesse de réaction chimique est le *nombre caractéristique d'Arrhenius*:

$$\mathrm{Arn} = E/RT \qquad (4.42)$$

Les *critères de similitude diffusionnels* sont: le *critère de Péclet* caractérisant le rapport de la vitesse d'écoulement à la vitesse réduite de diffusion moléculaire:

$$\mathrm{Pe_d} = wl/D \qquad (4.43)$$

où l est une dimension linéaire caractéristique (telle que la hauteur ou le rayon du réacteur);

le *nombre caractéristique de Prandtl*

$$\mathrm{Pr_d} = \mu/(\rho D_e) = \nu/D_e \qquad (4.44)$$

caractérisant le rapport des propriétés viscosimétriques à la diffusibilité du système,

le *critère de Nusselt* qui caractérise la mesure du rapport de la vitesse de procédé à la vitesse réduite de diffusion moléculaire:

$$\mathrm{Nu_d} = kl/D \qquad (4.45)$$

Les *critères de similitude hydrodynamiques*: nombres caractéristiques de Reynolds $\mathrm{Re} = \frac{wl}{\nu}$, d'Archimède $\mathrm{Ar} = \frac{gl^3}{\nu^2}\frac{\rho_1-\rho_2}{\rho_2}$, de Froude $\mathrm{Fr} = \frac{w^2}{gl}$, d'Euler $\mathrm{Eu} = \frac{\Delta P}{\rho w^2}$, ainsi que les *critères de similitude thermiques* de Nusselt $\mathrm{Nu_t} = \frac{\alpha l}{\lambda}$, de Prandtl $\mathrm{Pr_t} = \frac{\nu}{a}$ et autres sont considérés en détails dans le cours de procédés et appareils des fabrications chimiques. Nous ne les examinerons donc pas ici.

En résolvant une équation de similitude, on choisit ordinairement, en qualité du critère à déterminer, un des critères de similitude cinétiques. La théorie de la similitude permet de donner à l'équation (4.39) la forme d'une relation liant le critère (cinétique) à déterminer (nombre de Margoulis par exemple) aux critères et simplexes déterminants, par exemple:

$$\mathrm{Ma} = A\cdot\mathrm{Re}^n\cdot\mathrm{Arn}^m\cdot\mathrm{Pr_d^g}\cdot\mathrm{S}^r\cdot\Gamma^q\cdot\ \ldots \qquad (4.46)$$

où A est une constante qui caractérise la nature du processus.

L'équation (4.46) définit l'effet des conditions hydrodynamiques du procédé (Re); de la température et de l'activité catalytique (Arn); des étapes de diffusion (Pr_d) sur la vitesse du procédé étudié (simulé); Γ est un simplexe géométrique, par exemple le rapport de la hauteur de l'appareil H à son diamètre D, qui caractérise l'influence de ces paramètres sur la vitesse de transformation; S est un certain simplexe concentrationnel égal, par exemple, au rapport des concentrations réelle et équilibrée des réactifs.

L'expérience sert à déterminer les exposants et le facteur A dans l'équation (4.46); pour le faire, on résout l'une après l'autre les équations particulières du type Ma $= f_1$ (Re); Ma $= f_2$ (Arn), et ainsi de suite. Puis, on détermine la précision avec laquelle on peut appliquer l'équation obtenue, ainsi que ses limites de validité pour chacun des paramètres intervenant dans l'équation (4.46).

La méthode de simulation physique est fréquemment utilisée quand on passe de l'étude d'un procédé à sa réalisation industrielle, surtout s'il s'agit d'un système relativement simple (hydraulique ou thermique à écoulement monophasé) permettant de se limiter à un nombre restreint de critères.

Lors de l'examen des systèmes polyphasés complexes (auxquels on a le plus souvent affaire dans les procédés chimiques), la théorie de la similitude rencontre des difficultés de principe dues à la complexité des passages d'une échelle à une autre, à un nombre élevé de critères et de simplexes déterminants, au caractère multilatéral des liaisons dans le système, à la nécessité d'admettre des hypothèses simplificatrices, etc.

Simulation mathématique. Dans le cas de la simulation mathématique, le phénomène est étudié à l'aide de ce qu'on appelle *modèle mathématique*. On donne ce nom à un système d'équations (finies ou différentielles) qui décrit tout l'ensemble des phénomènes constituant le processus considéré. On suppose alors que l'essence physique du phénomène est connue et que le modèle qui le décrit est adéquat au phénomène réel. Le modèle doit tenir compte de tous les facteurs essentiels dont le processus dépend. On utilise à cette fin des prémisses théoriques caractérisant le phénomène concerné ou un autre phénomène analogue, ainsi que des résultats pratiques relatifs aux productions analogues et des renseignements d'origine expérimentale.

Le trait distinctif principal de la simulation mathématique est le fait que toutes les modifications des conditions (la déformation du modèle) sont directement appliquées au modèle (au système d'équations) par variation paramétrique des équations, par addition d'autres liaisons et par réarrangement des liaisons déjà introduites. Toutes ces manipulations étant effectuées cybernétiquement à l'aide d'ordinateurs, l'expérience devient soit inutile, soit beaucoup plus simple grâce à une réduction considérable du nombre des variables à étudier sur modèle physique.

Mais la simulation mathématique des procédés et des réacteurs ne s'oppose pas à la simulation physique. Bien au contraire, on peut associer ces deux types de simulation. Pour trouver la forme explicite de la relation entre les paramètres déterminants et les paramètres à déterminer, on se sert des équations de la description mathématique du procédé (du réacteur) pour établir un algorithme (programme de la résolution) au moyen duquel le procédé est analysé par un ordinateur. On vérifie alors si le modèle proposé est adéquat au procédé imité en comparant les résultats obtenus sur modèle aux résultats fournis par un procédé réel analogue. Normalement, l'adéquation du modèle est vérifiée à l'aide d'une certaine fonction Φ qui est l'expression quantitative de l'adéquation :

$$\Phi = \sum_{i=1}^{m} a_i (\zeta_i - \bar{\zeta}_i)^2 \qquad (4.47)$$

ζ_i étant toute valeur d'une variable dans le modèle considéré (de la concentration par exemple) ;

$\bar{\zeta}_i$ la valeur de la même variable obtenue par mesure directe sur l'objet étudié ;

a_i est le coefficient exprimant la contribution de la valeur d'une variable donnée à un ensemble complet des variables ;

m est le nombre des paramètres du modèle qui sont à étudier.

Une fois l'adéquation du modèle établie, on détermine, sur ordinateur, les paramètres principaux du modèle.

La simulation mathématique permet également de procéder à l'optimisation qui consiste à trouver les paramètres du procédé qui assurent le meilleur rendement de l'appareil pour la qualité prescrite du produit fini. C'est grâce aux larges possibilités de la méthode de simulation mathématique, ainsi qu'à l'essor rapide du calcul automatique qu'on l'applique de plus en plus souvent non seulement en créant de nouvelles usines, mais aussi pour perfectionner les productions existantes en y installant les systèmes de gestion automatique des procédés technologiques.

CHAPITRE 5

PROCÉDÉS ET RÉACTEURS NON CATALYTIQUES

Suivant l'état d'agrégation (de phase) des espèces en réaction les procédés chimiques et les réacteurs qui leur correspondent sont classés en homogènes et hétérogènes. Le présent chapitre traite des procédés non catalytiques: procédés réalisés sans emploi de catalyseurs.

On appelle *homogènes* les procédés chimiques se déroulant en milieu homogène: milieu formé des mélanges liquides ou gazeux où il n'y a pas d'interfaces séparant les différentes parties du système les unes des autres. Le nom d'*hétérogènes* est donné aux procédés chimiques où les réactifs appartiennent à des phases différentes. Comme il est difficile d'obtenir un milieu purement homogène, sans impuretés et inclusions d'une autre phase, c'est par convention qu'on classe dans la catégorie des homogènes les procédés chimiques industriels qui se déroulent en phase gazeuse ou liquide. Si l'on considère la taille des particules constituant le système, la limite séparant les systèmes homogènes des systèmes hétérogènes est représentée par les colloïdes et les aérosols fins composés de particules d'une taille supérieure à 0,1 μ: ce sont les systèmes microhétérogènes.

La plupart des procédés de l'industrie chimique sont hétérogènes, mais on y trouve souvent, en tant qu'une étape, un processus chimique homogène en phase gazeuse ou liquide. Dans les milieux homogènes, surtout dans la phase liquide, les réactions chimiques se déroulent plus vite qu'en milieu hétérogène. Les appareils utilisés dans les procédés homogènes sont plus simples et plus faciles à manier. Voilà pourquoi l'industrie se sert fréquemment du procédé d'homogénéisation des systèmes afin de conduire un procédé chimique en milieu homogène. On applique le plus souvent l'absorption des gaz par un liquide ou la condensation des vapeurs, la dissolution ou la fusion des solides pour avoir un milieu réactionnel liquide.

5.1. Procédés et réacteurs homogènes

Les procédés homogènes en *phase gazeuse* sont particulièrement caractéristiques de la technologie organique. Parfois, on les réalise en vaporisant les substances organiques pour traiter ensuite les va-

peurs à l'aide des réactifs gazeux : chlore, oxygène, dioxyde de soufre, oxydes d'azote. Les réactions chimiques correspondantes sont *chloration*, *oxydation*, *sulfonation*, *nitration*, etc. On emploie souvent la *pyrolyse en courant vapeur* : chauffage des vapeurs organiques à l'abri de l'air pour obtenir de nouveaux produits. Lors de la pyrolyse, les grosses molécules se décomposent en donnant radicaux libres, hydrocarbures saturés et non saturés qui entrent en réactions de polymérisation, de condensation, d'isomérisation, et ainsi de suite. La pyrolyse des substances liquides et gazeuses se dit également *craquage*. On peut citer en guise d'exemple de procédés industriels en phase gazeuse la chloration thermique et photochimique des hydrocarbures pour obtenir solvants organiques, pesticides et autres produits de synthèse organique. La chloration thermique est conduite à 250-400 °C, l'énergie d'activation de ce processus est de l'ordre de 84 kJ/mol.

La chloration photochimique à basse température est effectuée en amorçant la réaction en chaîne par une radiation lumineuse. L'énergie d'activation est alors beaucoup moins élevée que lors de la chloration thermique (42 à 63 kJ/mol). La vitesse de réaction est fonction de l'intensité de radiation et dépend peu de la température.

La pyrolyse en courant vapeur des hydrocarbures (méthane ou gaz naturel, produits pétroliers, goudron de houille) suit un mécanisme radicalaire en chaîne. D'abord, les molécules se dédoublent en formant des radicaux libres qui propagent la chaîne en s'appropriant des atomes d'hydrogène et en formant de nouveaux radicaux. Une composition voulue des produits de réaction est obtenue en variant la température et le temps de séjour des produits de décomposition dans la zone réactionnelle.

En ce qui concerne la technologie des substances non organiques, des procédés homogènes en phase gazeuse existent, par exemple, dans la production des acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique. Ainsi, la vapeur de soufre est brûlée dans les fours à chambres pour en tirer du dioxyde de soufre. L'oxyde d'azote est obtenu à partir de l'air dans les conditions d'un plasma à basse température (10^3-10^5 K) suivant la réaction

$$N_2 + O_2 = 2NO - 179{,}2\,\mathrm{kJ}$$

Pour fabriquer de l'acide nitrique, l'oxyde d'azote est oxydé en dioxyde, toujours en phase gazeuse, suivant l'équation totale

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 119{,}3\,\mathrm{kJ}$$

C'est aussi en phase gazeuse que le chlorure d'hydrogène est synthétisé à partir d'hydrogène et de chlore :

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl - \Delta H$$

Parmi les procédés homogènes en *phase liquide* on trouve, par exemple, les réactions de neutralisation et de décomposition par

échange dans la technologie des sels minéraux. Certains procédés relatifs aux substances organiques sont également conduits en phase liquide: obtention d'éthers et d'esters, polymérisation en solution et en fusion, fusion alcaline des acides benzènesulfoniques dans la production du phénol, certaines étapes de l'hydratation de l'éthylène à l'acide sulfurique dans la production de l'éthanol, etc.

Dans les milieux homogènes — gazeux et liquides — plusieurs procédés se déroulent en chaîne: oxydation, polymérisation et pyrolyse des hydrocarbures, halogénation des hydrocarbures, synthèse du chlorure d'hydrogène à partir des éléments, etc.

La vitesse des procédés homogènes en phases gazeuse et liquide dépend de la concentration en réactifs, de la pression, de la température et de l'agitation. La vitesse totale d'un procédé homogène est déterminée, en règle générale, par la cinétique de la transformation chimique.

La majorité écrasante des réactions se déroulent en plusieurs étapes. La vitesse de la réaction entière est d'habitude limitée par celle de l'étape la plus lente qui détermine l'ordre de la réaction. Voilà pourquoi l'ordre d'une réaction ne coïncide pas, ordinairement, avec sa molécularité qui est la somme des nombres de molécules entrant en interaction conformément à la stœchiométrie de l'équation globale de la réaction. Ainsi, la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon le schéma

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

devrait se produire en tant qu'une réaction d'ordre 2. Or, en réalité, l'ordre de cette réaction dépend des conditions dans lesquelles elle est opérée. On fait donc une distinction entre l'ordre d'une réaction et sa molécularité. On entend par *ordre de la réaction la somme des exposants affectant les concentrations des espèces réagissantes dans l'équation cinétique.*

D'après leur *molécularité* les réactions peuvent être mono, bi et trimoléculaires (une collision simultanée de plus de trois molécules est improbable). L'*ordre* d'une réaction peut être égal à 0, à 1, à 2, à 3 ou à une fraction.

Les *réactions monomoléculaires* sont celles de réarrangement intramoléculaire $A \rightarrow D$ (isomérisation, inversion) et celles de décomposition $A \rightarrow D + R$. Ainsi, lors de la pyrolyse des hydrocarbures on observe des réactions monomoléculaires de formation de composés non saturés

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$$
$$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$$

On classe les *réactions bimoléculaires* en réactions d'addition $A + A \rightarrow A \cdot A$ ou $A + B \rightarrow AB$, de décomposition $2A \rightarrow D + R$ et de substitution (d'échange) $A + BC \rightarrow AB + C$ ou $AB + CD \rightarrow AC + BD$. Il existe beaucoup de réactions d'échange en phase

gazeuse ou en solution, telles que la réaction de double échange en solution

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_4Cl + NaHCO_3$$

sur laquelle est basée la fabrication du carbonate de sodium [1].

Les *réactions trimoléculaires*, au cours desquelles trois molécules entrent en collision et interagissent, sont relativement rares. D'habitude, elles se déroulent par étapes. Il peut s'agir des réactions d'addition, d'échange, de recombinaison, soit respectivement

$$3A \rightarrow D, \quad 2A + B \rightarrow D + R \quad \text{et} \quad A + B + C \rightarrow D + R + \ldots$$

L'*effet de la concentration des espèces réagissantes* sur la vitesse de réaction chimique est décrit, dans le cas général, par l'équation

$$u = k\Delta C$$

u pouvant être exprimé par la variation de la quantité de produit G, de la concentration ou du taux de transformation en fonction du temps, soit

$$u_1 = \frac{dG}{d\tau} = k_1\Delta C$$

$$u_2 = \frac{dC}{d\tau} = k_2\Delta C$$

ou

$$u_3 = \frac{dx}{d\tau} = k_3\Delta C$$

où ΔC est définie différemment suivant l'ordre de la réaction et sa réversibilité ou le degré d'agitation.

La *vitesse d'une réaction irréversible d'ordre 1* $A \rightarrow B + D$ est proportionnelle à la concentration de l'espèce réagissante et exprimée par l'équation

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k(1 - x) \tag{5.1}$$

si le procédé est conduit dans un réacteur à déplacement ou dans un appareil discontinu quelconque.

En intégrant (5.1), on obtient:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{1}{1 - x}\right) \tag{5.2}$$

où k est la constante de vitesse de réaction qui dépend de la température et ne dépend pas de la concentration des espèces réagissantes; la dimension de k est inverse de celle du temps;

x est le taux de transformation de l'espèce initiale pendant le temps τ.

---

[1] On ne peut considérer cette réaction comme homogène que par convention, car elle s'accompagne de précipitation de $NaHCO_3$ solide.

On tire de l'expression (5.2):

$$1 - x = e^{-k\tau} \tag{5.3}$$

et

$$x = 1 - e^{-k\tau} \tag{5.4}$$

Pour une réaction d'ordre 1 dans un réacteur à agitation

$$u = \frac{x}{\tau} = k(1 - x) \tag{5.5}$$

$$k = \frac{1}{\tau}\,\frac{x}{1 - x} \tag{5.6}$$

Le taux de transformation x et la fraction $(1 - x)$ de la substance initiale en fonction du temps selon les équations (4.29) à (4.33) sont présentés fig. 43. Au point d'intersection des courbes les racines des équations (5.3) et (5.5) valent $x = {}^1/_2$. Dans le cas d'une réaction de décomposition, le temps τ est donc dit période de demi-vie.

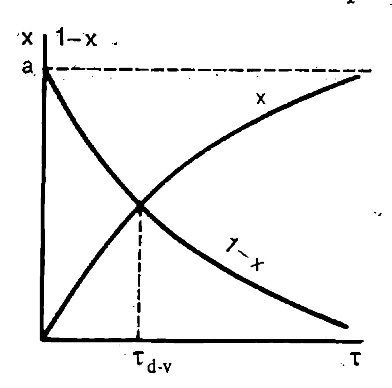


Fig. 43. Taux de transformation x et la fraction restante de l'espèce initiale $(1 - x)$ en fonction du temps τ pour une réaction irréversible d'ordre 1

Les équations (5.2) à (5.6) sont valables pour le calcul de la première phase du craquage des hydrocarbures (A → B + D), de l'isomérisation (A → B) et des autres réactions d'ordre 1 dans les réacteurs correspondants (à agitation ou à déplacement). Les technologistes en font souvent usage pour calculer approximativement la constante de vitesse ou le temps de séjour des réactifs dans l'appareil pour les processus réversibles, s'ils sont encore loin de leur état d'équilibre dans l'appareil concerné.

L'*équation cinétique d'une réaction réversible d'ordre 1* a un aspect plus compliqué, car elle tient compte de la vitesse de la réaction directe et de celle de la réaction inverse. Ainsi, la réaction de transformation réciproque du thiocyanate d'ammonium et de la thiourée $NH_4SCN \rightleftarrows (NH_2)_2SC$ est représentable, sous sa forme générale, comme

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

La réaction se déroulant simultanément dans le sens direct et dans le sens inverse, sa vitesse est égale à la différence entre les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse, dont chacune est monomoléculaire. Pour un réacteur à déplacement parfait, l'équation de

la vitesse est de la forme:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1 (1-x) - k_2 x \qquad (5.7)$$

A l'équilibre $\frac{dx}{d\tau} = 0$: les vitesses des réactions directe et inverse sont les mêmes, d'où

$$k_1 (1 - x_{éq}) - k_2 x_{éq} = 0 \qquad (5.8$$

et la constante d'équilibre

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{éq}}{1 - x_{éq}} \qquad (5.9)$$

En utilisant l'équation (5.9), on calcule les constantes de vitesse des réactions directe et inverse.

La *vitesse d'une réaction irréversible d'ordre 2* $A + B \rightarrow C + D$ est également proportionnelle à la concentration des espèces réagissantes A et B. Pour le réacteur à déplacement,

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_1 (1-x)(1-x) = k (1-x)^2 \qquad (5.10)$$

Le deuxième ordre est caractéristique des réactions non catalytiques d'hydrogénation, de synthèse du phosgène et du chlorure de sulfuryle, etc.

La *vitesse d'une réaction d'ordre 3* est proportionnelle à la concentration de trois espèces réagissantes A, B, D. Si les réactants sont pris dans le rapport équivalent, on a:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k (1-x)^3 \qquad (5.11)$$

Les réactions de cet ordre ne présentent qu'un faible intérêt pratique, car leur vitesse est peu élevée.

En pratique, on a le plus souvent affaire aux réactions composées et aux réactions catalytiques. Leur ordre total s'avère, en règle générale, fractionnaire. Dans ce cas, afin de calculer la constante de vitesse pour des concentrations initiales données des espèces réagissantes, il est nécessaire de déterminer le taux de transformation x au bout d'un certain laps de temps τ. Inversement, k étant connu, on peut trouver la part de la substance ayant réagi pendant tout laps de temps donné. En analysant les équations (5.1) à (5.11), on constate que plus l'ordre de la réaction est élevé, plus elle s'accélère quand la concentration des espèces réagissantes augmente.

L'élévation de pression accélère les réactions gazeuses de même que le fait l'augmentation de la concentration en réactifs, puisque les concentrations croissent avec la pression. Par conséquent, l'effet de la pression augmente avec l'accroissement d'ordre de la réaction. Si à la pression atmosphérique la force motrice de procédé est ΔC,

sous la pression P elle devient:

$$\Delta C_P = \Delta C P_1^n \tag{5.12}$$

où P_1 est la pression relative (rapport de la pression utilisée à la pression atmosphérique);
n l'ordre de la réaction.

Cependant, dans certains procédés catalytiques l'ordre de la réaction et son énergie d'activation peuvent varier lorsque la pression monte ou baisse. La constante de vitesse de réaction k varie en conséquence.

L'utilisation d'une pression élevée est toujours favorable dans les procédés qui s'accompagnent d'une diminution du volume gazeux, car, conformément au principe de Le Chatelier, l'accroissement de pression fait croître le rendement. Alors, la constante d'équilibre K_N (exprimée en fractions molaires) est proportionnelle à la pression P élevée à la puissance égale à la variation du nombre de moles ΔN au cours de la réaction:

$$K_N = K_0 P^{\Delta N} \tag{5.13}$$

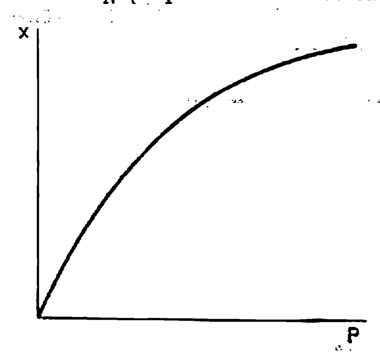


Fig. 44. Taux de transformation x dans une réaction en phase gazeuse en fonction de la pression (T, C, τ = const)

Le rendement d'une réaction en phase gazeuse s'accroît parallèlement à la pression (fig. 44). Comme le montre la figure 44, les pressions très élevées ne sont pas rentables. Le fait d'élever la pression conduit à un moindre volume du mélange gazeux, permettant de réduire les dimensions des appareils et les sections des conduites.

Une faible élévation de pression a peu d'effet sur la vitesse des procédés en phase liquide, mais la vitesse de plusieurs réactions se déroulant en milieu liquide augmente considérablement sous une pression très élevée. Quand la pression atteint plusieurs centaines de mégapascals, la vitesse de polymérisation de quelques monomères augmente de plusieurs dizaines de fois. Il est établi qu'à la température normale les molécules de gaz se déforment sous une pression supérieure à 350-500 MPa et les molécules de liquides organiques sous une pression supérieure à 700 MPa. En utilisant les pressions qui répondent à la déformation des molécules, il est possible d'effectuer des synthèses qui sont difficiles ou impossibles à réaliser sous pression ordinaire.

L'*élévation de température* provoque l'accélération des réactions homogènes en conformité avec l'équation d'Arrhenius. L'équation de la vitesse de procédé qui tient compte de tous les paramètres se

présente comme suit:

$$u = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \Delta C R^n \qquad (5.14)$$

L'équation (5.14) est dite *modèle cinétique du procédé.*

Quand la température s'élève, la diffusion s'accélère également. Mais l'augmentation de température est limitée par les conditions d'équilibre, l'apparition de réactions parasites et par d'autres facteurs. Dans tous les procédés, on essaie de maintenir la température la plus rationnelle, à laquelle les frais de chauffage se trouvent compensés par l'accélération des procédés.

L'*agitation* a la plus grande importance pour les procédés en phase liquide, car les vitesses de diffusion dans les liquides sont des dizaines et des centaines de fois plus lentes que dans les gaz. L'agitation des solutions permet un accroissement considérable de la vitesse globale de procédé. Le plus souvent, l'agitation des liquides est assurée dans les réservoirs à agitation mécanique ou pneumatique.

Dans le cas des réactions en phase gazeuse, l'agitation est nécessaire, premièrement, pour opérer le mélange initial de constituants et, deuxièmement, pour égaliser les concentrations et les températures au cours du processus. Le mélange initial est assuré à l'aide de diverses tuyères ou buses à travers lesquelles les gaz sont envoyés de façon à se mélanger en formant un courant turbulent commun.

Réacteurs pour les procédés homogènes. Dans la plupart des cas, les réacteurs homogènes sont des appareils chimiques types fabriqués en série dans les usines de fabrications mécaniques. On choisit le réacteur qui convient en consultant catalogues, normes et mémentos. Les principaux types de réacteurs homogènes sont présentés fig. 45.

Pour les procédés en phase gazeuse, on emploie ordinairement des réacteurs à chambres ou tubulaires. Souvent, on utilise les réacteurs à flamme: brûleurs et chambres de combustion où il y a des dispositifs spéciaux pour le mélange des réactifs gazeux (buses, éjecteurs, mélangeurs centrifuges). On se sert de réacteurs à chambre pour synthétiser le chlorure d'hydrogène (fig. 45, *a*), brûler le soufre, effectuer la chloration thermique du méthane (fig. 45, *b*), la pyrolyse oxydante du méthane, etc. Certains réacteurs à chambre, dont ceux à mélangeur centrifuge (fig. 45, *c*), ont un régime hydrodynamique proche de l'agitation parfaite, tandis que d'autres se rapprochent du déplacement parfait (fig. 45, *a*). Ces réacteurs sont habituellement revêtus de matériaux acidorésistants ou réfractaires. Les brûleurs sont faits en aciers alliés ou en métaux spéciaux (par exemple en tantale pour la synthèse de HCl à partir de ses éléments). Les réacteurs tubulaires ont la forme d'échangeurs de chaleur à gaz (fig. 45, *d*) ou de réacteurs refroidis du type « tuyau dans tuyau » (fig. 45, *e*). Leur régime est celui du déplacement parfait.

Pour les procédés en phase liquide, on utilise normalement les réacteurs munis de divers dispositifs d'agitation. Les procédés dis-

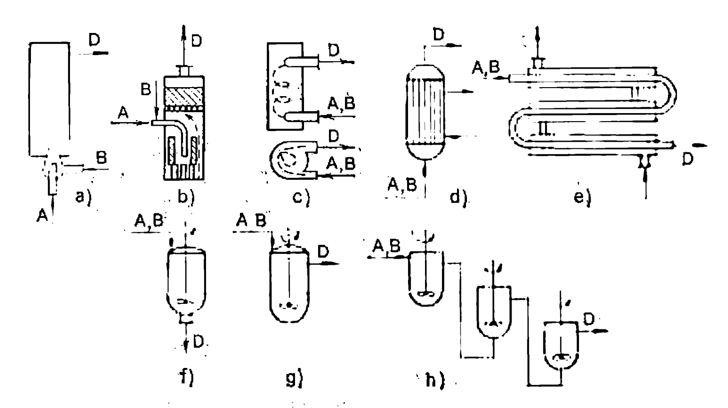


Fig. 45. Types de réacteurs pour les transformations homogènes en phase gazeuse (*a* à *e*) et liquide (*e* à *h*) :

a et *b* — réacteurs à chambre avec brûleurs (*a* — régime de déplacement parfait ; *b* — régime intermédiaire) ; *c* — réacteur à chambre avec agitation énergique, isotherme ; *d* et *e* — réacteurs tubulaires à déplacement, du type polythermique ; *f*, *g* et *h* réacteurs à mélange complet (*f* — discontinu utilisé seul ; *g* — continu utilisé seul ; *h* — cascade de réacteurs) ; A et B — réactifs de départ ; D — produits de la réaction

continus sont conduits dans des réservoirs isolés à agitation mécanique ou autre (fig. 45, *f*) ou dans les autoclaves. Dans le cas des procédés continus en phase liquide, on a recours aux réacteurs à écoulement : isolés à agitation (fig. 45, *g*), cascade de réacteurs à agitateur (fig. 45, *h*), ainsi qu'aux réacteurs à déplacement, les mêmes que pour les procédés en phase gazeuse (tels que le réacteur tubulaire refroidi à déplacement, fig. 45, *e*). Les réacteurs homogènes à phase liquide servent à conduire les réactions d'échange en solution (telle la neutralisation), les réactions d'estérification, de diazotation, de polymérisation, de polycondensation, etc.

5.2. Lois régissant les processus hétérogènes

Les processus hétérogènes sont caractérisés par la présence de deux ou plusieurs phases réagissantes et s'accompagnent donc d'un transfert de matière à travers la surface de séparation des phases. Ce transfert interfacial de matière peut être un processus indépendant ou accompagner la transformation chimique des espèces réagissantes. Dans le premier cas, on n'observe que des changements d'ordre physique ou physico-chimique : absorption, adsorption, désorption, cristallisation, vaporisation, fusion, alors que dans l'autre cas, on a des réactions chimiques compliquées par l'échange de masse. Les réactions chimiques elles-mêmes peuvent se produire de façon homogène : à l'intérieur d'une des phases ou à l'interface. Les réactions à l'interface ont lieu entre les réactifs, dont l'un est solide et l'autre appartient à une phase gazeuse, liquide ou une autre phase solide.

L'équilibre et la *vitesse* des procédés hétérogènes sont des fonctions de plusieurs variables. L'évaluation quantitative de ce type de procédés est très compliquée. Afin de rendre leur examen plus aisé, on divise le procédé en plusieurs étapes, puis on trouve l'étape la plus lente et, en faisant sa description mathématique, on décrit par là le procédé entier. Cette approche est justifiée si les vitesses de la diffusion et de la transformation chimique sont incommensurables. Si ce n'est pas le cas, on est obligé de prendre en considération les deux facteurs, l'équation cinétique s'en trouvant notablement compliquée.

Nous allons considérer d'une façon sommaire quelques lois qui régissent les procédés chimiques hétérogènes en mettant en évidence l'effet de divers facteurs sur l'équilibre et la vitesse de ces procédés.

De même que dans le cas des procédés homogènes, l'*équilibre dans les procédés chimiques hétérogènes* détermine leur rendement. L'équilibre hétérogène est fonction de la température, de la pression, de la concentration des réactifs, etc. L'équilibre des phases est défini par la règle des *phases de Gibbs* qui est la généralisation la plus large de l'équilibre hétérogène.

Pour déterminer l'équilibre de phase, surtout dans les systèmes liquide-solide (L-S), on a recours aux diagrammes d'état ou de phases où une des caractéristiques du système (le point de cristallisation ou le point d'ébullition par exemple) figure en tant qu'une fonction de la composition d'après les données expérimentales. Ainsi, pour déterminer la température de transition de phase, on chauffe de façon uniforme un solide ou on refroidit un bain fondu. A la température répondant à la cristallisation du corps fondu (ou à la fusion du solide), l'abaissement (l'élévation) de température s'interrompt ou se ralentit du fait du dégagement (de la consommation) de chaleur de cristallisation. La courbe $t = f(\tau)$ présente un palier qui correspond à la période de cristallisation ou de fusion. L'analyse des diagrammes de phases permet de déterminer le rendement à l'équilibre et les conditions dans lesquelles le procédé industriel réel se rapproche au maximum de l'équilibre théorique.

Les concentrations équilibrées des réactifs dans les phases en contact sont régies par la *loi de distribution de Nernst*:

Le rapport des concentrations équilibrées des espèces appartenant à deux phases en contact est une constante à température constante.

Ce rapport demeure inchangé si l'on fait varier la concentration d'une des espèces ou la pression totale du système.

Le système hétérogène G-L, très répandu dans la pratique industrielle, est décrit par la *loi de Henry*, cas particulier de la loi de distribution de Nernst

$$p = \psi m^* \qquad (5.15)$$

où p est la pression partielle d'équilibre de l'espèce absorbée dans le gaz;

m^* la fraction molaire de l'espèce absorbée dans la solution;
ψ la constante de Henry qui a la dimension de la pression.

L'équilibre entre les réactifs et les produits de la réaction chimique se déroulant dans une phase quelconque est défini par la constante d'équilibre K_p, K_C ou K_N, de même que pour les procédés homogènes. Dans les conditions pratiques, on n'arrive pas souvent à atteindre l'équilibre du fait que la vitesse du procédé technologique décroît progressivement au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'équilibre.

La *vitesse des procédés chimiques hétérogènes* à déplacement parfait et à agitation incomplète est exprimée par l'équation (3.27)

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta C$$

Quand le régime est voisin du mélange complet, l'équation (3.27) prend la forme:

$$u = \frac{G}{\tau} = kF\Delta C_f$$

où ΔC_f est la force motrice finale de procédé.

Dans chaque cas concret, l'équation cinétique générale prend une forme appropriée en fonction de la nature de la force motrice de procédé ΔC, des facteurs déterminant le coefficient de transfert de masse k, des méthodes d'expression de la surface de contact des phases F, etc. Nous avons déjà considéré les différents procédés d'expression de la force motrice de procédé et de la surface de contact des phases en fonction du type du système hétérogène et des appareils utilisés. Le coefficient de transfert de masse k est une fonction de plusieurs variables. Dans le cas général, k dépend des constantes de vitesse des réactions directe, inverse et secondaires, des coefficients de diffusion D des espèces réagissantes et des produits de la réaction, des vitesses d'écoulement des réactifs w, de l'intensité d'agitation i, de la viscosité des espèces liquides et gazeuses μ, des densités des réactifs ρ, de la tension interfaciale σ, des caractéristiques géométriques de l'appareil Γ, et ainsi de suite. La dépendance fonctionnelle générale pour k peut donc s'écrire sous la forme:

$$k = \varphi(k', D, w, i, \mu, \rho, \sigma, \Gamma, \ldots) \qquad (5.16)$$

où k' est la constante de vitesse de réaction.

Un procédé chimique faisant toujours intervenir plusieurs substances (deux au moins), l'équation (5.16) se complique en conséquence, car il apparaît plusieurs coefficients de diffusion, densités, etc. Le calcul analytique du coefficient de transfert de masse est donc pratiquement impossible, sa détermination dans chaque cas donné nécessite une expérience appropriée. Il est possible de simplifier la relation (5.16) par omission de quelques variables, si l'on connaît le domaine du procédé: de diffusion, cinétique ou de transition. On peut déterminer l'étape limitative en étudiant l'effet des para-

mètres du régime technologique sur la vitesse globale de procédé u. Si u croît en même temps que la température en vertu de la loi d'Arrhenius (fig. 46) et que le coefficient thermique $\beta_t = k_{t+10}/k_t >$ $> 1{,}5$, l'étape limitative est, en règle générale, la réaction chimique, le procédé relevant du domaine cinétique. Lorsque u croît parallèlement à la vitesse d'écoulement des phases en réaction, l'étape limitative est l'échange de masse entre les phases, le procédé appartenant au domaine de diffusion externe. La figure 46 montre l'effet de la température et de la vitesse du courant gazeux sur la cinétique du procédé dans le système S-G pour le grillage, la combustion et la gazéification. On peut se rendre compte que la vitesse de procédé augmente rapidement en fonction de la température dans le domaine des basses températures, car l'étape déterminante y est la réaction chimique. A hautes températures, la vitesse des réactions chimiques devient tellement importante que le procédé passe au domaine de diffusion, la vitesse globale de procédé étant limitée par le degré de tourbillonnement du courant gazeux (proportionnel à la vitesse du gaz w_g). Cette forme des courbes exprimant la vitesse de procédé ou le rendement en fonction de la température et de la vitesse des phases en réaction (ou du degré de leur agitation) est également caractéristique des autres systèmes hétérogènes.

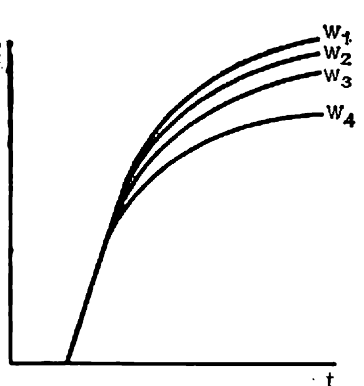


Fig. 46. Effet de la température t et de la vitesse du gaz w sur la vitesse globale de procédé u: $w_1 >$ $> w_2 > w_3 > w_4$

L'analyse de l'équation (5.16) permet de définir les conditions d'intensification des procédés technologiques et d'augmentation de leur vitesse par élévation du coefficient de transfert de masse. On le calcule, dans la plupart des cas, à l'aide d'équations de similitude empiriques. Ainsi, pour le lit fixe (filtrant) dans le système G-S la dépendance qui lie le coefficient de transfert de masse à la situation hydrodynamique du procédé et à la nature de la substance solide est caractérisée par la relation

$$\mathrm{Nu_d} = \frac{0{,}30\,\mathrm{Re}}{\mathrm{Re}^{0{,}35} - 1{,}90}\,\mathrm{Pr_d^{0{,}33}}\,\frac{F}{\varepsilon} \qquad (5.17)$$

où $\mathrm{Nu_d} = kl/D$ est le nombre caractéristique de diffusion de Nusselt;
$\mathrm{Re} = wd/\nu$ le nombre caractéristique de Reynolds;
$\mathrm{Pr_d} = \nu/D$ le nombre caractéristique de diffusion de Prandtl;
ε la proportion des vides dans la couche (sa porosité);

F le facteur de la forme, égal au rapport de la surface de la particule solide à celle de la sphère isométrique.

Le coefficient de diffusion *D* qui entre dans les nombres caractéristiques Nu_d et Pr_d est trouvé par calcul ou en consultant des mémentos.

Les processus hétérogènes constituent la majorité écrasante des procédés et opérations de l'industrie chimique. Nous allons donc examiner, l'un après l'autre, les principaux systèmes hétérogènes biphasés avec les procédés et les réacteurs qui leur correspondent.

5.3. Procédés et réacteurs pour le système gaz-liquide

Les opérations faisant intervenir des réactifs liquides et gazeux sont largement employées par l'industrie chimique. Ce sont absorption et désorption des gaz, vaporisation et condensation des vapeurs, distillation et rectification des mélanges liquides, pyrolyse des liquides, polymérisation en phase gazeuse avec formation de polymères liquides, etc. Les processus particulièrement caractéristiques du système G-L sont ceux d'absorption-désorption.

Au cours de l'*absorption*, le gaz absorbé forme avec le liquide une solution. Si l'absorption s'accompagne d'une réaction chimique, on l'appelle *chimisorption*. Les opérations de sorption, très répandues dans l'industrie chimique, sont utilisées, en tant qu'une des étapes, pour fabriquer les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique et autres, l'ammoniac et le carbonate de sodium. On s'en sert pour capter certains composants des gaz de cokerie et de raffinerie, pour épurer les gaz d'échappement, dans la synthèse organique, etc.

La *désorption*, processus inverse de l'absorption, consiste à isoler du liquide les gaz qui y sont dissous [1]. Dans la pratique industrielle, la désorption, dite extraction par distillation, est effectuée en chauffant le liquide et en y faisant passer un gaz inerte ou de la vapeur d'eau. Le gaz est séparé de la solution par diminution de la pression partielle de l'espèce désorbée dans le courant gazeux. La désorption est utilisée presque aussi souvent que l'absorption, car on combine normalement les procédés de sorption : d'abord le gaz intéressant est absorbé, puis désorbé sous une forme concentrée. C'est dans cet ordre qu'on extrait industriellement le benzène et ses homologues des gaz de cokerie.

L'équilibre dans le système G-L, de même que dans les autres systèmes hétérogènes, est caractérisé par la règle des phases de Gibbs, la loi de distribution de Nernst et la constante d'équilibre des réactions chimiques en phase liquide. Dans les systèmes biphasés G-L,

---

[1] Le terme « désorption » s'applique également à la séparation des gaz et des liquides adsorbés par des solides.

on exprime l'équilibre à l'aide de diagrammes d'état ou de phases composition-propriété, tels que composition-point d'ébullition. En se servant de ces diagrammes, on détermine la composition d'équilibre en liquide et en vapeur d'un mélange bouillant ou le point d'ébullition d'un mélange à composition donnée. Ainsi, le diagramme composition-point d'ébullition pour le système ternaire H_2O-HNO_3-H_2SO_4 et le calcul à partir de ce diagramme sont à la base de la fabrication de l'acide nitrique concentré par rectification d'un mélange d'acide nitrique dilué et d'acide sulfurique concentré (fig. 47). La répartition des composants entre les phases à l'équilibre est parfois représentée en coordonnées $C_g^* - C_l^*$ (ou $p_g^* - p_l^*$), où C_g^* est la teneur d'équilibre de la phase gazeuse en composant concerné et C_l^* la teneur d'équilibre de la phase liquide en ce composant. Pour les procédés d'absorption-désorption, l'équilibre entre le gaz et sa solution dans le liquide est exprimé par la loi de Henry (v. 5.15).

Pour le calcul, on utilise les équations de similitude qui com-

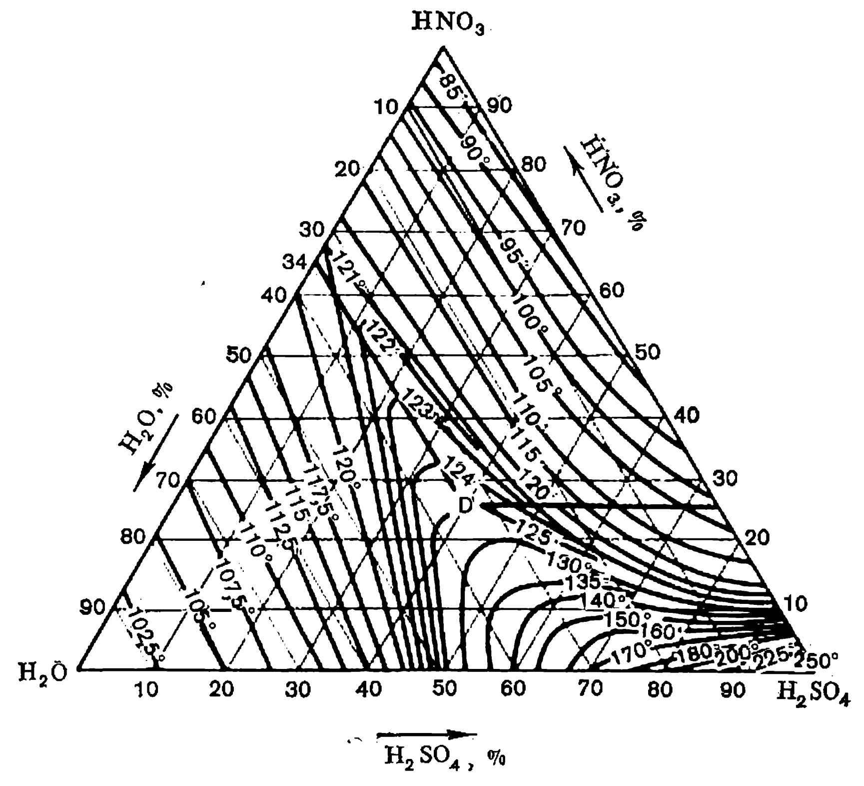


Fig. 47. Diagramme d'état composition-température d'ébullition pour le système ternaire H_2O-HNO_3-H_2SO_4

portent les critères d'équilibre Pa et de distribution Ψ:

$$\mathrm{Pa} = \frac{1}{1-\eta} \quad \text{ou} \quad \mathrm{Pa} = \ln \frac{1}{1-\eta} \tag{5.18}$$

et

$$\Psi = C'_g / C'_l \tag{5.19}$$

où η est le coefficient d'extraction ou le rendement de réacteur;
C'_g la composition molaire relative du gaz à l'équilibre en kilomoles par kilomole de gaz inerte;
$C'_g = C^*_g\,(1 - C^*_g)$;
C'_l est la composition molaire relative du liquide à l'équilibre en kilomoles par kilomole de solvant;
$C'_l = C^*_l\,(1 - C^*_l)$.

Le coefficient d'extraction est le principal indice technologique déterminé par les proportions d'équilibre, mais caractérisant aussi la vitesse des procédés dans le système G-L. Pratiquement, le coefficient d'extraction équivaut au rendement x déduit des formules (3.17) à (3.21). Dans le cas de l'absorption, η est le rapport de la quantité réellement absorbée de la substance considérée à sa quantité absorbée à l'équilibre:

$$\eta_a = x_a = \frac{C_{g.i} - C_{g.f}}{C_{g.i} - C_{g.f}^*} \tag{5.20}$$

pour la désorption

$$\eta_d = x_d = \frac{C_{l.i} - C_{l.f}}{C_{l.i} - C_{l.f}^*} \tag{5.21}$$

où $C_{g.i}$, $C_{g.f}$, $C_{l.i}$ et $C_{l.f}$ sont respectivement les concentrations de l'espèce absorbée dans le gaz (g) et dans le liquide (l), initiales (i) — à l'entrée du réacteur — et finales (f), à la sortie.

Dans un procédé d'absorption, il est possible de déplacer l'équilibre dans le sens d'une meilleure solubilité du gaz en abaissant la température, ce qui réduit la pression d'équilibre du gaz au-dessus de la solution p^*_g (ou C^*_g), en augmentant la concentration initiale de l'espèce absorbée dans le gaz $C_{g.i}$ ou la pression totale P, ce qui fait également croître $C_{g.i}$. Pour abaisser la température, on refroidit le gaz et le liquide de départ et on évacue la chaleur d'absorption à l'aide d'échangeurs de chaleur intérieurs ou extérieurs. Parfois, la chaleur d'absorption est évacuée sans recourir au refroidissement: on l'utilise pour concentrer la solution dans l'absorbeur. Dans le cas de la désorption, l'équilibre est déplacé par les procédés inverses: en élevant la température et en abaissant la pression. On le fait en chauffant le désorbeur à l'aide d'échangeurs de chaleur ou à la vapeur directe.

La *vitesse des procédés dans le système* G-L est également aisée à considérer sur l'exemple de l'absorption et de la désorption. Dans le domaine de diffusion où la vitesse globale de procédé et les dimensions du réacteur sont déterminées par les étapes de diffusion, les

équations cinétiques générales sont de la forme:

$$u = k_g F (p - p^*) \quad (5.22)$$

ou

$$u = k_l F (C^* - C) \quad (5.23)$$

où p et p^* sont les pressions partielles de l'espèce absorbée, respectivement réelle et en équilibre avec le liquide;
C et C^* sont les concentrations de l'espèce dissoute dans le liquide, respectivement réelle et en équilibre avec le gaz;
k_g et k_l sont les coefficients de transfert de masse, exprimés en unités de pression partielle du gaz et de concentration du liquide.

En simulant et en calculant les procédés d'absorption-désorption, on applique des équations de similitude. La grandeur à déterminer est ordinairement le coefficient de transfert de masse:

$$\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Re}, \mathrm{Ga}, \mathrm{Pr}, \Gamma) \quad (5.24)$$

où $\mathrm{Ga} = gl^3/\nu^2$ est le nombre caractéristique de Galilée.

Le régime étant turbulent, c'est souvent le critère de contact (nombre caractéristique de Margoulis) qui est déterminé:

$$\mathrm{Ma} = k/w$$

En plus du coefficient de transfert de masse, la vitesse d'échange de masse et l'efficacité du fonctionnement du réacteur sont caractérisées par son rendement (η). Les grandeurs k et η sont en corrélation. Pour l'absorption, quand les courants de liquide et de gaz se croisent,

$$\eta = 2k_a/(2w_g + k_a) \quad (5.25)$$

Dans les équations (5.22) et (5.23), l'interface répond à la surface de la phase plus lourde (liquide). On la détermine par voie expérimentale. En faisant le calcul, on utilise souvent la grandeur fictive F (la section du réacteur, le volume de la phase liquide).

Les méthodes employées pour accélérer les procédés d'absorption-désorption dépendent du domaine dont le procédé relève. Dans le domaine cinétique, quand l'absorption s'accompagne d'une réaction chimique lente, on l'accélère en élevant la température, les concentrations initiales des réactifs, la pression. Dans le domaine de diffusion, l'absorption est accélérée par a) augmentation de l'interface; b) tourbillonnement et agitation intense du gaz et du liquide pour élever le coefficient de transfert de masse; c) abaissement de la température pour augmenter la force motrice de procédé Δp ou ΔC (pour diminuer p^* ou C^*); d) élévation de la concentration initiale de l'espèce absorbée dans le gaz $C_{g.i}$ ou de la pression totale P.

Les *réacteurs employés pour les transformations hétérogènes dans le système* G-L ne présentent pas de particularités caractéristiques.

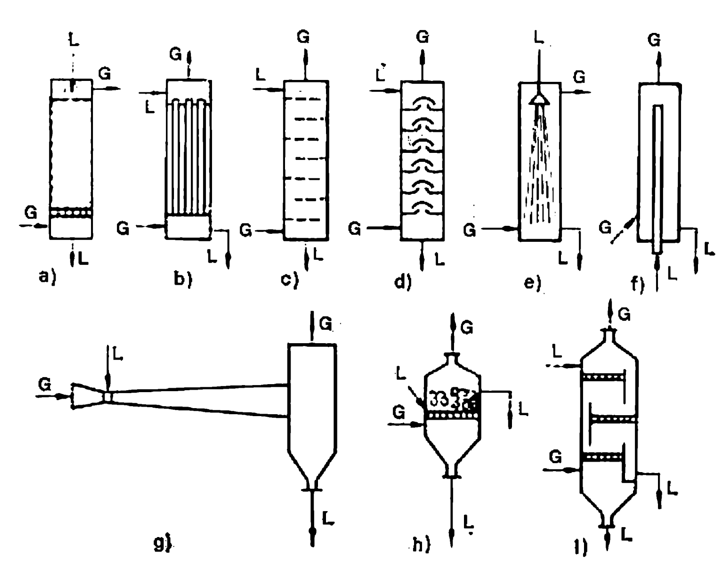


Fig. 48. Types de réacteurs pour les transformations hétérogènes gaz-liquide: *a* à *f* — colonnes; *a* et *b* — à film (*a* — à garnissage; *b* — tubulaire); *c* et *d* — à barbotage (*c* — à plateaux perforés; *d* — à plateaux à calottes); *e* et *f* - à pulvérisation (*e* — vide; *f* — cyclone); *g* — à dispersion par le gaz; *h* et *i* — à mousse; G — gaz; L — liquide

Ce sont des appareils chimiques normalisés qu'on utilise dans les usines chimiques pour effectuer des procédés et des opérations physiques (vaporisation, distillation et rectification, épuration humide de gaz, échange de chaleur), ainsi que des procédés de chimisorption (dans la fabrication d'acides minéraux, carbonate de sodium, substances organiques). Les principaux types de réacteurs pour les interactions liquide-gaz sont montrés fig. 48. Les réacteurs représentés sur la figure 48, *a*, *b* ont un régime voisin du déplacement parfait; ceux de la figure 48, *c* à *f* ont un régime de déplacement pour le gaz et un régime d'agitation pour le liquide; enfin, les réacteurs montrés fig. 48, *g* à *i* fonctionnent dans les conditions d'une agitation presque complète. Pratiquement, les régimes de tous ces réacteurs sont intermédiaires, plus ou moins proches de tel ou tel modèle théorique. Les transformations dans le système G-L se produisant à une température relativement peu élevée, les réacteurs sont revêtus à l'intérieur non seulement de matériaux céramiques, mais aussi de matières plastiques ou de caoutchouc.

5.4. Procédés et réacteurs pour le système solide-liquide

Beaucoup de productions chimiques utilisent les procédés faisant intervenir des réactifs solides et liquides: adsorption et désorption des corps dissous avec des adsorbants solides, dissolution et cristal-

lisation à partir des solutions, fusion et cristallisation à partir de l'état fondu, polymérisation des monomères liquides en polymères solides, dispersion des solides dans le liquide et plusieurs autres.

Par *adsorption* sur charbon actif, silicagel, zéolites et autres adsorbants on extrait les métaux des solutions, on purifie les huiles de graissage et autres produits pétroliers, on clarifie les solutions techniques, on isole l'iode des eaux de forage. Les résines macromoléculaires échangeuses d'ions présentent un grand intérêt en tant que sorbants: on les utilise dans les opérations aussi importantes que l'adoucissement de l'eau, l'extraction de l'uranium de solutions et de pulpes, l'élimination des impuretés dans formol, alcools, sucres, vins. La désorption sert à concentrer les substances captées tout en régénérant le sorbant.

La *dissolution* des solides dans les liquides est une des opérations les plus employées dans la technologie chimique. D'une façon conventionnelle, on distingue la dissolution physique de la dissolution chimique. La première ne conduit qu'à la destruction du réseau cristallin, le soluté pouvant être de nouveau isolé par cristallisation. Ce type de dissolution est appliqué dans la fabrication de sels minéraux. Lors de la dissolution chimique l'interaction du solvant et du soluté est telle que la nature de ce dernier change et sa cristallisation sous la forme initiale devient, en règle générale, impossible. Un exemple caractéristique en est la dissolution des métaux dans les acides au cours du décapage de la surface métallique, dans la fabrication du vitriol bleu à partir de chutes de cuivre et d'acide sulfurique.

Une importance technologique particulière revient à la dissolution sélective des solides: *extraction* et *lixiviation*. Ces opérations sont basées sur la solubilité différente des divers constituants d'un mélange dans des solvants différents. Les procédés de dissolution, d'extraction et de lixiviation sont ordinairement accompagnés, dans les conditions pratiques, de cristallisation à partir des solutions. La cristallisation est d'un large emploi dans la fabrication de sels et d'engrais chimiques, ainsi qu'en métallurgie.

L'équilibre dans le système S-L est décrit par la règle des phases de Gibbs et exprimé à l'aide de diagrammes d'état. Les calculs faisant intervenir les diagrammes d'état servent de base à la technologie des matériaux céramiques, à celle des sels minéraux et du carbonate de sodium anhydre. Dans le cas des processus chimiques réversibles avec des réactifs solides et liquides, l'équilibre est caractérisé par les constantes d'équilibre des réactions chimiques en phase liquide.

On peut considérer la vitesse de procédé dans le système S-L sur l'exemple de la dissolution ou de la lixiviation qui relèvent, le plus souvent, du domaine de diffusion ou de transition. L'agitation étant incomplète, on a, dans le cas général,

$$u = kF\,(C_{\text{sat}} - C) \tag{5.26}$$

où C est la concentration du soluté dans la phase liquide;
C_{sat} la concentration équilibrée du soluté (concentration de saturation);
$k = D/\delta$ le coefficient de vitesse de dissolution;
D le coefficient de diffusion du soluté;
δ l'épaisseur conventionnelle de la couche limite de diffusion.

On détermine la vitesse de dissolution physique en appliquant la théorie de la similitude sous forme d'équations de similitude du type

$$\mathrm{Nu} = f\,(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr},\ \mathrm{Ar}) \qquad (5.27)$$

Ainsi, pour la dissolution des cristaux suspendus d'un sel,

$$\frac{kl}{D} = A\left(\frac{\nu}{D}\ \frac{gl^3}{\nu^2}\ \frac{\rho_s-\rho_l}{\rho_s}\right) \qquad (5.28)$$

où l est une dimension linéaire moyenne d'une particule;
ρ_s et ρ_l la densité des particules solides et du solvant.

La vitesse de dissolution chimique s'exprime à l'aide de l'équation générale (5.26), l'effet des paramètres chimiques et physico-chimiques étant pris en compte par la valeur de k.

Pour le domaine de transition (lorsque w, ν, ρ = const),

$$k = \frac{k_1 D/\delta}{k_1 + D/\delta} = \frac{k_1 D}{k_1\delta + D} \qquad (5.29)$$

k_1 étant la constante de vitesse de la réaction chimique à l'interface qui varie en fonction de la température en vertu de la loi d'Arrhenius (3.40).

Dans le domaine cinétique $k = k_1$.

Si la surface du solide est le siège d'une réaction chimique rapide dont les produits passent en solution, la force motrice de la dissolution est la concentration en substance active du solvant C_s:

$$u = kFC_s \qquad (5.30)$$

Ce type d'équation cinétique est caractéristique de la dissolution des métaux dans les acides à partir de leurs oxydes et carbonates.

Pour intensifier la dissolution, la lixiviation, l'extraction, on s'applique, en premier lieu, à augmenter l'interface F, égale à la surface du solide. Pour le faire, on broie le solide, on fait croître sa porosité et on crée les conditions pour que la surface du solide baigne complètement dans le liquide. Une agitation active fournit une bonne accélération surtout dans le domaine de diffusion, en augmentant la vitesse de diffusion et en égalisant les concentrations en phase liquide. Une bonne méthode pour intensifier la dissolution et la lixiviation est l'élévation de la température: on voit alors croître aussi bien la vitesse des étapes d'échange de masse que celle des réactions chimiques.

Les *réacteurs pour les procédés* S-L (fig. 49), ainsi que les réacteurs L-G, sont des appareils chimiques normalisés. Ils servent à effectuer

aussi bien des opérations physiques (dissolution, extraction, cristallisation) que des procédés chimiques. Les méthodes appliquées pour développer la surface de contact des phases et pour assurer leur déplacement l'une par rapport à l'autre dépendent des modifications subies par la phase solide. Quand il y a variation de taille et de forme des particules solides (dissolution), on utilise fréquemment les réacteurs à agitation. Une autre méthode d'accélération du déplacement relatif des phases consiste à faire passer le liquide à travers un lit filtrant ou fluidisé de solide. On l'applique aussi dans les cas où les particules solides gardent leur forme et leur taille (échange d'ions).

Le réacteur à lit filtrant (fig. 49, *a*) est une colonne munie d'une grille horizontale ou inclinée qui soutient une couche de morceaux ou de granules d'un matériau solide poreux (adsorbant, aggloméré), à travers laquelle on fait passer le liquide. Le régime des réacteurs à lit filtrant est voisin du déplacement parfait. Leur fonctionnement est peu intensif. Les réacteurs à lit fluidisé (fig. 49, *b*, *c*) marchent en continu, leur régime est proche du mélange complet. Si la différence de densité entre les phases solide et liquide est faible et que la taille des particules solides soit peu importante, on peut utiliser les réacteurs à lit jaillissant (fig. 49, *c*). Dans ces réacteurs, les plateaux (les grilles) métalliques sont absents, ce qui permet d'avoir recours à des milieux corrosifs. Dissolution, lixiviation, extraction, polymérisation sont souvent conduites dans des appareils à agitation mécanique ou pneumatique (fig. 49, *d*, *e*) ou à d'autres types d'agitation, par exemple à l'aide d'une vis mélangeuse (fig. 49, *f*) ou au moyen de jets (fig. 49, *g*). Les réacteurs à agitation (à l'exception de celui à vis) ont un régime proche du mélange complet. Ils sont donc

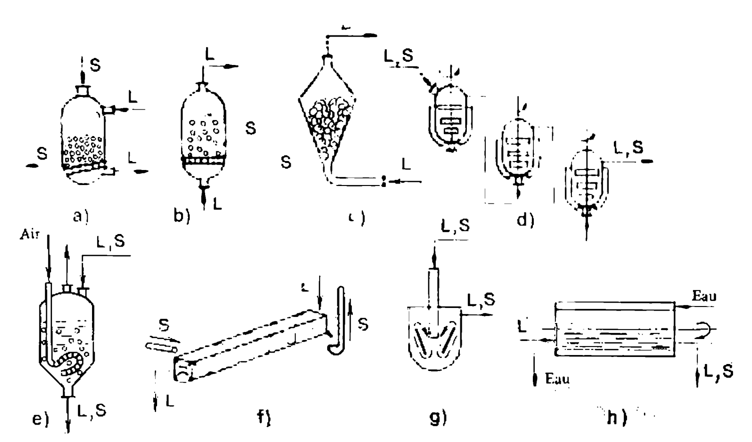


Fig. 49. Types de réacteurs pour les transformations dans le système liquide-solide (L-S) :

a — sur lit filtrant ; *b* et *c* — sur lit fluidisé (*b* — lit fluidisé ordinaire ; *c* — lit en jet) ; *d* à *f* — réacteurs à agitation (*d* — à agitation mécanique ; *e* — à agitation pneumatique ; *f* — à vis) ; *g* — à circulation par jets ; *h* — réacteur tubulaire (à tambour) ; S — solide, L — liquide

isothermes. Les réacteurs à agitation du type 49, *d*, *e* s'emploient également pour les procédés homogènes en phase liquide (v. fig. 45), ainsi que pour les interactions des liquides non miscibles (système hétérogène L-L). La cristallisation est souvent opérée dans les réacteurs tubulaires à tambour (fig. 49, *h*) qui fonctionnent à un régime voisin du déplacement parfait.

Les réacteurs destinés à l'interaction de réactifs liquides et solides sont faits en métaux ferreux protégés contre la corrosion par divers revêtements, mastics, gommes, émaux, etc.

5.5. Procédés et réacteurs pour le système gaz-solide

L'industrie chimique recourt souvent aux procédés non catalytiques dans le système G-S. Ce sont adsorption et désorption des gaz sur sorbants solides, sublimation et condensation des vapeurs de solides, pyrolyse des combustibles solides, diverses cuissons des matières solides. Les procédés les plus caractéristiques du système G-S sont le grillage (ou la calcination) des matériaux solides et les opérations d'adsorption.

Le *grillage* est le traitement à haute température des matériaux solides granulaires qui sert à obtenir des produits solides et gazeux ou à conférer à certains matériaux solides une bonne résistance mécanique (technologie des silicates). Ce traitement s'accompagne de divers processus physico-chimiques: pyrolyse, sublimation, dissociation, calcination, etc., associés à des réactions chimiques en phase solide, entre réactifs solides et gazeux ou en phase gazeuse. Au cours du grillage les substances solides fondent en partie donnant une phase liquide qui entre en interaction avec les autres phases. Une des principales transformations lors du grillage est la dissociation thermique des solides.

L'*adsorption* est la pénétration superficielle d'un gaz dans un solide. On s'en sert pour capter les solvants volatils précieux. Ensuite, les solvants adsorbés sont récupérés par désorption. On utilise l'adsorption pour débarrasser l'air des gaz et des vapeurs toxiques, pour séparer en constituants les mélanges gazeux complexes, et ainsi de suite. L'adsorption et la désorption jouent un rôle important dans la catalyse hétérogène, étant des étapes de la transformation catalytique. Les processus d'adsorption n'ont lieu qu'à la surface d'un sorbant solide.

L'équilibre des procédés d'adsorption obéit à la loi décrivant la répartition du constituant gazeux intéressant entre le gaz et la surface solide. L'équilibre d'adsorption s'exprime à l'aide de l'*isotherme d'adsorption*

$$G_a = f(p^*)$$

que l'on peut récrire sous la forme de l'*isotherme de Langmuir*:

$$G_a = \frac{ABp^*}{1+Ap^*} \tag{5.31}$$

où G_a est la quantité de substance adsorbée par une unité de masse (ou de volume) du sorbant;
A et B des constantes qui dépendent des propriétés du sorbant et de la substance sorbée;
p^* la pression partielle d'équilibre du gaz adsorbé.

Pour une interaction de réactifs solides et gazeux accompagnée d'une réaction chimique réversible, les concentrations équilibrées et le rendement à l'équilibre $x_{éq}$ sont calculés à l'aide de la constante d'équilibre traduite par des concentrations équilibrées des seuls réactifs et produits gazeux, car la pression de vapeur saturante des solides est faible et stable. Pour la majorité des procédés de grillage et de gazéification des solides à haute température, l'équilibre est déplacé d'une façon pratiquement complète dans le sens des produits finis, voilà pourquoi seules les lois cinétiques sont considérées.

En examinant la vitesse des procédés G-S et particulièrement la cinétique du grillage des solides, on part souvent du modèle d'une particule sphérique à noyau n'ayant pas réagi. Selon ce modèle, la réaction chimique se produit d'abord à la surface de la particule solide, puis pénètre graduellement à l'intérieur de la particule en formant une couche de produits solides et poreux de la réaction (« cendre »). Les étapes élémentaires du processus sont les suivantes: a) diffusion du réactif gazeux du courant de gaz vers la surface solide; b) interdiffusion du réactif gazeux à travers la couche de « cendre »; c) réaction chimique à la surface du réactif solide; d) diffusion des produits gazeux de la réaction à travers la « cendre »; e) diffusion extérieure des produits gazeux vers le cœur du courant gazeux. L'équation cinétique générale pour ce modèle d'interaction des réactifs solides et gazeux a la forme:

$$u = kF\Delta C = \frac{1}{1/k_g + 1/k_s + 1/k_c} F\Delta C \tag{5.32}$$

où u est la vitesse moyenne de procédé durant le temps τ nécessaire pour que la réaction atteigne le centre de la particule;
k_g le coefficient de transfert de masse ($1/k_g$ est la résistance du film limite de gaz);
k_s la constante de vitesse de réaction chimique rapportée à l'unité de surface solide;
$1/k_c = r_p/2D$ la résistance de la couche de produits solides de la réaction, si son épaisseur moyenne vaut $r_p/2$;
r_p le rayon de la particule;
D le coefficient d'interdiffusion de gaz (dans les pores de la particule);

ΔC la force motrice de procédé équivalente à la concentration du réactif gazeux dans la phase gazeuse;

$\Delta C = C_g$.

Les principaux types des réacteurs pour les procédés dans le système G-S sont montrés fig. 50. Certains procédés industriels à haute température sont conduits dans autoclaves, caisses de catalyse, chaudières, évaporateurs, etc. La plupart des procédés non catalytiques entre corps solides et gazeux ont pour base une réaction chimique à haute température. Les réacteurs chimiques employés pour ces procédés ont certains traits communs. On les appelle *fours.*

On donne le nom de *four industriel* à un appareil où la combustion ou autres transformations chimiques ou bien l'énergie électrique produisent de la chaleur utilisée pour le traitement thermique de diverses substances qui subissent alors une série de transformations physiques et chimiques.

Les lois de la transmission de chaleur sont analogues à celles du transfert de masse. L'équation générale de la transmission de chaleur dans les fours à chauffage direct (où les gaz chauds entrent directement en contact avec la substance à chauffer) est de la forme:

$$Q = \alpha F \Delta T \tag{5.33}$$

où Q est la quantité de chaleur transmise par unité de temps;
α le coefficient de transmission de chaleur;
F la surface d'échange de chaleur;
ΔT la force motrice de procédé (différence moyenne de température entre le caloporteur et la substance à chauffer).

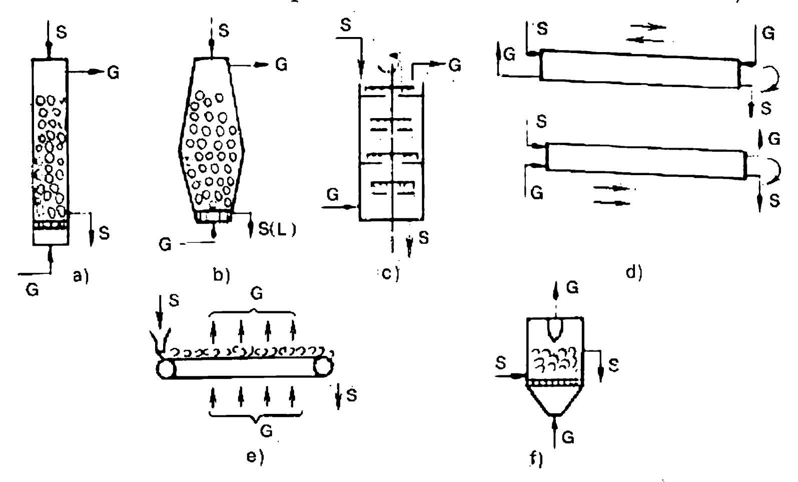


Fig. 50. Types de réacteurs pour les transformations dans le système G-S pour les régimes polythermique (*a* à *e*) et isotherme (*f*) :

a — à contre-courant; chargement et déchargement du solide par portions systématiques; *b* — à contre-courant avec phase solide mobile (déplacement idéal); *c* — à plateaux avec agitation mécanique (déplacement idéal); *d* — tambour rotatif (déplacement idéal pour le gaz); *e* — à tapis roulant (déplacement idéal, contre-courant; *f* — à lit fluidisé (agitation parfaite, contre-courant)

Il découle de l'équation (5.33) que pour intensifier les procédés thermiques, il faut augmenter: 1° la force motrice de transmission thermique ΔT en élevant la température du caloporteur et en créant un contre-courant du caloporteur et de la substance à chauffer; 2° la surface d'échange de chaleur F en réduisant la substance à chauffer, en l'agitant énergiquement dans le courant de caloporteur, notamment sous forme de lit fluidisé, et ainsi de suite; 3° le coefficient de transmission de chaleur α par tourbillonnement des courants de caloporteur et de substance à chauffer. L'équation de la transmission de chaleur à travers une paroi est de la forme:

$$Q = k_t F \Delta T \tag{5.34}$$

où k_t est le coefficient global de transmission thermique qui s'écrit:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}} \tag{5.35}$$

où α_1 est le coefficient particulier de transmission de chaleur du caloporteur à la paroi de l'appareil;

α_2 le coefficient particulier de transmission de chaleur de la paroi de l'appareil à la substance à chauffer;

$\sum \frac{\delta_i}{\lambda_i}$ la somme des résistances thermiques où δ_i est l'épaisseur de la paroi et λ_i la conductivité thermique de la paroi. La valeur de i peut être égale à l'unité (transmission de chaleur à travers une paroi à une couche) ou supérieure à l'unité (la paroi recouverte, par exemple, d'une couche de tartre ou d'un revêtement chimiquement résistant, etc.).

Pour augmenter Q dans les fours à chauffage à travers la paroi, on utilise les méthodes analogues à celles qui ont été considérées. Mais dans ce dernier cas, la surface d'échange de chaleur est développée par d'autres moyens, notamment en utilisant des surfaces de chauffe courbées et nervurées, des anneaux coniques, des empilages, etc. Lors de l'étude des fours ou des autres appareils où la transformation chimique est assurée par le chauffage, le problème essentiel consiste à déterminer les coefficients de transmission de chaleur k_t (ou les coefficients particuliers α_1 et α_2). On les détermine ordinairement par simulation (mathématique ou physique), en procédant à une expérience spéciale. Les valeurs de k_t et de α dépendent de plusieurs paramètres hydrodynamiques et constructifs du procédé.

Si l'échange de chaleur se fait par convection et les réactifs se déplacent d'une façon intensive, la valeur de α (et celle de k_t qui en est déduite) est trouvée à l'aide de l'équation de similitude empirique

$$\mathrm{Nu}_t = A \mathrm{Re}^n \mathrm{Pr}_t^m \Gamma^r \tag{5.36}$$

Tableau 1

Classification des fours industriels d'après leurs organisation et fonctionnement

Type de four	Nom	Destination
I° Fours à cuve	1° Haut fourneau	Elaboration de la fonte
	2° Fours à métaux non ferreux	Elaboration du cuivre, du plomb, du nickel
	3° Four à chaux	Décomposition des carbonates
	4° Gazogène	Gazéification des combustibles solides
II° Fours à soles multiples	Four mécanique	Grillage de la pyrite, des minerais non ferreux et des sels
III° Fours à solides pulvérisés	1° Four à grillage éclair (à flash roasting)	Grillage de la pyrite et des minerais non ferreux
	2° Four à sécher	Séchage de divers matériaux
IV° Fours à lit fluidisé (fours fluosolides)	1° Four à griller (à calciner)	Grillage de la pyrite, des minerais non ferreux, calcination du calcaire
	2° Four à régénération	Brûlage du carbone à la surface des catalyseurs
	3° Gazogène	Gazéification et pyrolyse des combustibles solides
	4° Four de craquage	Décomposition des fractions pétrolières lourdes
	5° Four à sécher	Séchage des matériaux granulaires et des pâtes
V° Fours rotatifs à cylindre	1° Four à ciment	Fabrication du clinker
	2° Four à fritter	Fabrication de l'alumine
	3° Four à calcination	Déshydratation de l'alumine, décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium
	4° Four à griller	Grillage de la pyrite, cuisson de l'argile et de la dolomie, réduction des sulfates
	5° Four à sécher	Séchage de divers matériaux
VI° Fours tunnels	1° Four à calcination	Cuisson des réfractaires et de la céramique
	2° Four de pyrolyse	Pyrolyse du bois, des schistes
	3° Four à fondre	Fusion du minerai de soufre
	4° Four à sécher	Séchage des réfractaires et de la poterie
VII° Fours à chambre	1° Four à calcination	Cuisson de la céramique
	2° Four à recuire	Recuit du verre
	3° Four annulaire	Cuisson des briques réfractaires et ordinaires, etc.
	4° Four à coke	Cokéfaction des combustibles solides
	5° Four à sécher	Séchage des réfractaires et de la céramique

Suite

Type de four	Nom	Destination
VIII° Fours à bassin	1° Four à réverbère	Elaboration de l'acier, des métaux non ferreux, du verre
	2° Convertisseur	Elaboration et refusion de l'acier et des métaux non ferreux
	3° Four à creuset	Refusion de la fonte, traitement thermique des métaux
	4° Four à pots	Fusion du verre, de la soude
IX° Fours tubulaires	Four de pyrolyse	Distillation du pétrole et des produits pétroliers. Craquage du pétrole, des produits pétroliers et du goudron de houille Pyrolyse des hydrocarbures dans diverses fabrications
X° Fours électriques	1° Four à arc	Fusion et affinage des métaux non ferreux et de l'acier Craquage électrique du méthane
	2° Four à résistance	Préparation des carbures, du verre de quartz, du graphite, du sulfure de carbone, etc.
	3° Four à arc et résistance	Préparation du carborundum, du phosphore. Electrolyse ignée Préparation du corindon artificiel, des réfractaires fondus
	4° Four à induction	Refusion des métaux et des alliages, fusion du verre de quartz
XI° Fours à cyclone	1° Four de combustion	Combustion des combustibles solides
	2° Four à griller	Grillage de la pyrite, des minerais non ferreux

où $Nu_t = \alpha l/\lambda$ est le nombre caractéristique de Nusselt, α étant le coefficient de transmission thermique; l une dimension linéaire caractéristique; λ la conductivité thermique;

$Re = wl/\nu$ est le nombre caractéristique de Reynolds;

$Pr_t = \nu c_p \rho/\lambda$ est le nombre caractéristique de Prandtl (w la vitesse d'écoulement, ν le coefficient cinématique de viscosité, c_p la capacité calorifique à pression constante, ρ la densité du fluide).

En construisant les fours industriels modernes, on tient à respecter les conditions suivantes: 1° assurer la transmission de chaleur la plus intense possible de la sou ce de chaleur à la substance, l'objet

ou le mélange réactionnel chauffés; 2° obtenir le plus haut coefficient d'utilisation de la chaleur; 3° avoir le rendement maximal avec une bonne qualité du produit; 4° chercher à obtenir une construction simple et fiable, la mécanisation maximale des opérations et l'automatisation du régime.

La diversité extrême des procédés à haute température utilisés dans l'industrie a donné naissance à un grand nombre de différents types et constructions de fours. On classe les fours industriels suivant les branches de l'industrie, leur usage technologique, la source d'énergie calorifique, le mode de chauffage, la technique de chargement de la matière première, etc.

La technologie chimique générale considère les fours destinés à réaliser différents procédés chimiques. De ce point de vue, il est le plus commode de ranger un four dans telle ou telle catégorie en fonction de son organisation et de son fonctionnement. Un exemple de classification des fours d'après ce principe est donné dans le *Tableau 1*.

Quelques fours types. Certains fours figurant dans le *Tableau 1* (à soles multiples, à fluidisation, tubulaires) seront considérés en même temps que les fabrications correspondantes. Les types les plus répandus sont les fours à cuve, rotatifs à cylindre, fours à bassin et électriques.

Les *fours à cuve* sont des fours à combustible, à flamme nue où la chaleur se dégage à l'intérieur de la substance chauffée par oxydation du combustible qui fait partie du lit de fusion (de la charge). La charge forme dans le four un lit filtrant qui se déplace à contre-courant du vent de soufflage: gaz qui réagissent sur la charge à la surface et dans les pores des morceaux. Les deux phases présentent un régime voisin du déplacement parfait.

Le *haut fourneau* est un exemple type des fours à cuve. Il est constitué par les parties principales suivantes (fig. 51): l'appareil de chargement, le gueulard, la cuve, le ventre, l'étalage, l'ouvrage et le creuset, les tuyères et la sole du creuset. L'appareil de chargement *1* alimente le gueulard de charge toutes les 10 à 15 mn. Les gaz sont évacués du gueulard par la tuyauterie *2*. La charge descend à l'intérieur de la cuve qui a la forme d'un tronc de cône et où le lit de fusion est réchauffé avant que ne commence la réduction du fer. L'ouvrage reçoit l'air chaud sous pression amené à travers les tuyères *11* pour maintenir la combustion. Dans l'ouvrage la température atteint 1600 à 1800 °C. Le fer métallique réduit dans le ventre (900 °C) et dans l'étalage (1000 °C) traverse la zone des hautes températures, fond, se sature en carbone et coule dans le creuset qui recueille cette fonte. La fonte et le laitier sont évacués de temps en temps par les trous de coulée *9* et *10*. L'enveloppe en acier *3* du haut fourneau est revêtue à l'intérieur de briques alumineuses réfractaires *4* et *5*. Le revêtement réfractaire est refroidi à l'aide des réfrigérants *6*. Le rendement d'un haut fourneau est d'autant plus élevé que son volume

utile est plus grand. Les hauts fourneaux actuels ont un volume allant jusqu'à 5000 m³ et produisent jusqu'à 4 millions de tonnes d'acier annuellement. Un tel four consomme chaque jour plus de 10 convois de matières premières.

Les *fours rotatifs à cylindre* sont des fours à combustible, à chauffage direct, où le matériau à calciner est mis en contact avec la flamme et avec les gaz de combustion. Les matériaux à calciner sont introduits à l'entrée du four, le combustible pulvérulent ou gazeux y étant envoyé à travers des brûleurs du côté de la sortie du four. Le développement de la surface réactionnelle et l'agitation des réactifs solide et gazeux sont assurés par la rotation du four.

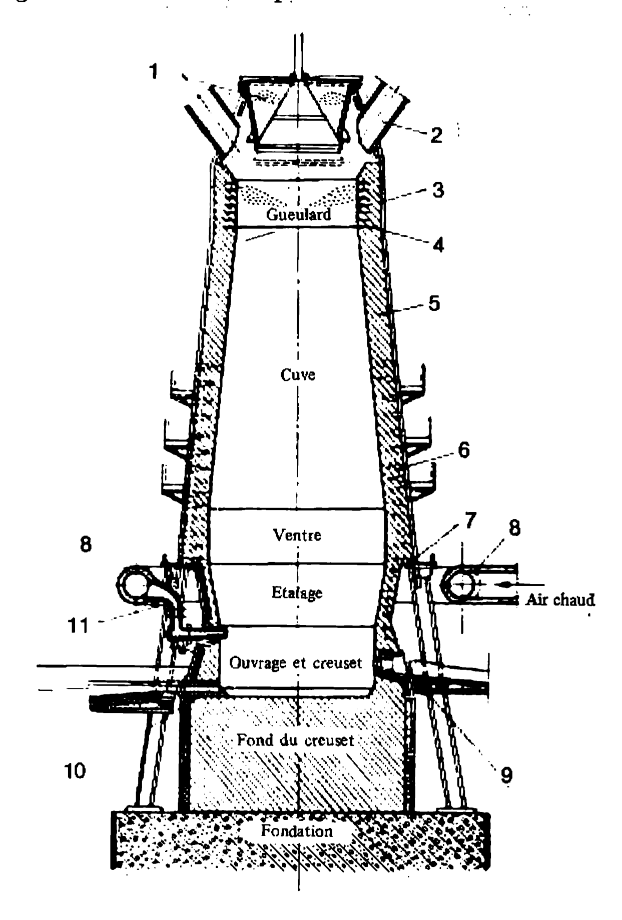


Fig. 51. Haut fourneau:

1 — appareil de chargement; *2* — tuyauterie à gaz; *3* — enveloppe en acier; *4* et *5* — revêtement intérieur; *6* — réfrigérants; *7* — couronne de support; *8* — conduite d'air annulaire; *9* — trou de coulée de la fonte; *10* — évacuation du laitier; *11* — porte-vent de la tuyère

L'exemple d'un tel four est fourni par le *four rotatif à ciment* (fig. 52). Les fours à ciment modernes sont des engins puissants à rendement élevé, ayant jusqu'à 5 m de diamètre et 200 m de long. Le four est constitué d'un cylindre en acier, revêtu à l'intérieur de briques réfractaires, et de dispositifs de chargement, de déchargement

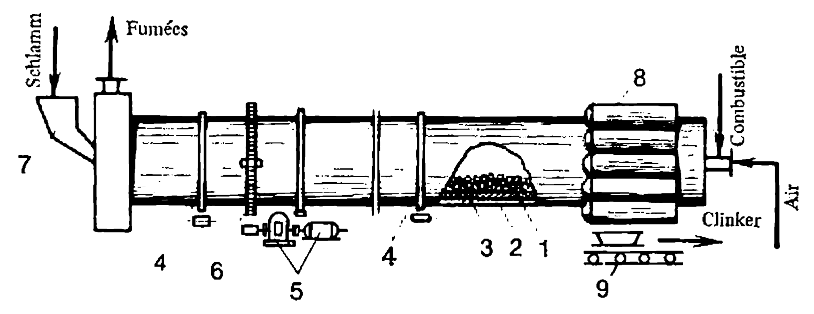


Fig. 52. Four rotatif à ciment:
1 — clinker à l'intérieur du four; 2 — revêtement; 3 — cylindre d'acier; 4 — bandages d'appui; 5 — dispositif d'entraînement; 6 — roue dentée; 7 — alimentateur; 8 — récupérateurs pour le clinker; 9 — tapis roulant pour le clinker

et d'entraînement. Le four est chauffé au moyen de brûleurs. La température de la flamme atteint 1600 °C. Le matériau à calciner et les gaz de combustion forment un contre-courant. A peu près le même principe est utilisé dans les autres fours à cylindre (à calcina-

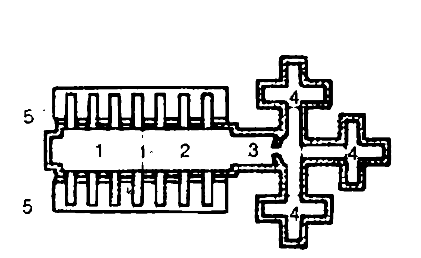


Fig. 53. Schéma d'un four de fusion du verre (vue de dessus):
1 — zone de fusion; 2 — zone d'affinage; 3 — zone de refroidissement; 4 — zone de repos; 5 — départ des fumées

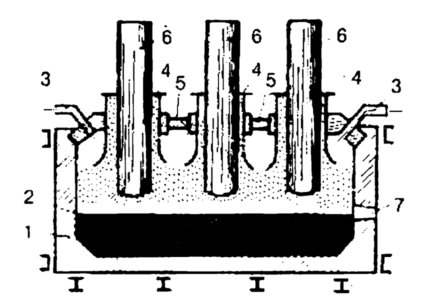


Fig. 54. Four à arc à action directe pour fabriquer du carbure de calcium:
1 — corps du four; 2 — blocs de charbon; 3 — évacuation des gaz; 4 — ouvertures de chargement; 5 — voûte; 6 — électrodes; 7 — évacuation du carbure fondu

tion, à fritter dans la fabrication de l'alumine, à sécher...). Mais il y en a aussi qui fonctionnent à écoulement direct (tel le four à calciner le carbonate de sodium).

Dans les *fours à bassin*, les substances solides sont fondues et le traitement thermique et chimique qui suit est effectué à l'état liquide. Ce sont des fours à combustible, à flamme nue. La chaleur est trans-

mise par convection des gaz de combustion et par rayonnement de la flamme, de la voûte et des parois fortement chauffées du four.

On se sert largement de ces fours pour fabriquer acier, métaux non ferreux, verre. Dans les fours à bassin les plus répandus, dits « à réverbère », la chaleur de la flamme et de la voûte chaude est « réverbérée » vers la substance à chauffer. Le four à fusion pour le verre (fig. 53) en est un exemple.

Les *fours électriques* sont subdivisés en fours à résistance, à arc, à arc et résistance et à induction.

Dans les fours électriques à résistance, le conducteur de courant à résistance élevée est soit le matériau à chauffer (chauffage direct), soit des conducteurs spéciaux (chauffage indirect). Dans les fours à arc, la chaleur est fournie par un arc électrique qui se forme entre une électrode et le matériau à chauffer (chauffage direct) ou entre deux électrodes (chauffage indirect). Les fours à arc et résistance associent les deux principes : utilisation d'un arc et de la résistance du matériau à chauffer. Ainsi, par exemple, le four à chauffage direct à arc pour le carbure de calcium (fig. 54) se présente sous forme d'un corps métallique *1* revêtu de briques réfractaires. La voûte *5* porte les électrodes *6*. La sole inférieure qui présente une pente en direction de l'endroit où le carbure est déchargé, est recouverte de blocs de charbon *2*. Les ouvertures *4* à côté des électrodes sont destinées à introduire la charge. Les gaz de réaction sortent par les tuyaux *3* et le carbure fondu par le trou de coulée *7*. La puissance des fours à carbure de calcium modernes peut aller jusqu'à 40 000 kW.

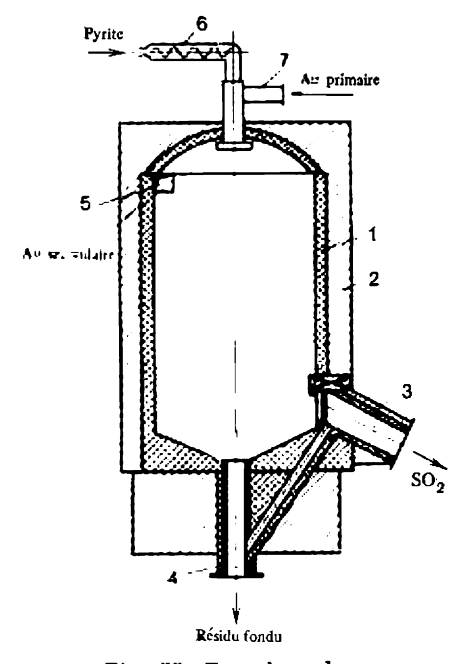


Fig. 55. Four à cyclone:
1 — revêtement; *2* — maçonnerie; *3* — évacuation du gaz de grillage; *4* — évacuation du résidu fondu; *5* — conduite d'air secondaire; *6* — vis d'alimentation; *7* — tubulure d'air primaire

Les *fours à cyclone* sont des appareils hautement intensifs où le matériau à traiter et l'air envoyé à la combustion présentent un mouvement tangentiel. Cela conduit à un tourbillonnement fort du courant, à une accélération brusque des processus de transfert de masse et de chaleur, d'où des températures très élevées. Ainsi, on a proposé un four cylindrique à cyclone pour griller la pyrite

(fig. 55), à amenée tangentielle d'air secondaire, qui traite 10-11 tonnes de pyrite par mètre cube et par jour (alors que le rendement d'un four à grillage instantané ne dépasse jamais 1 t/m³ par jour). La température dans ce four est de l'ordre de 1400 °C, le résidu étant évacué à l'état liquide. Grâce à cette température élevée, le résidu renferme moins de 1 % de soufre. Le résidu fondu est envoyé dans un bain où il se solidifie sous forme de granules d'un diamètre de 5 à 8 mm, utilisables dans un haut fourneau. Le gaz sortant renferme jusqu'à 14 % de SO_2. L'absence de poussière dans les gaz e grillage simplifie notablement leur transformation ultérieure n acide sulfurique.

5.6. Procédés dans les systèmes solide-solide, liquide-liquide et polyphasés

Les procédés où interviennent *deux ou plusieurs phases solides* (S-S) se ramènent ordinairement au frittage des substances solides soumises à la calcination.

Le *frittage* consiste à obtenir des morceaux solides poreux à partir de matériaux pulvérulents que l'on porte à une température inférieure à leur point de fusion t_{fus}. Les réactions entre solides, sans intervention d'une phase liquide ou gazeuse, sont très lentes, vu la petite interface F et les faibles vitesses de diffusion. En réalité, les procédés industriels de frittage du mélange de solides sont conduits en présence d'une phase gazeuse ou liquide. On emploie le frittage pour agglomérer les minerais dans la métallurgie des poudres, dans la fabrication de l'alumine (oxyde d'aluminium). On s'en sert le plus souvent dans la technique des matériaux tels que liants, céramique, réfractaires, etc.

Les processus ayant lieu entre *deux phases liquides non miscibles* (L-L) comprennent l'extraction, l'émulsification et la désémulsion.

L'*extraction* a pour base la solubilité sélective des liquides dans des solvants différents. On l'applique dans les cas où la rectification d'un mélange liquide est impossible (mauvaise stabilité thermique, points d'ébullition voisins des constituants, etc.). On l'emploie pour épurer les produits pétroliers, pour extraire le phénol des eaux de cokéfaction et de semi-cokéfaction, dans la fabrication d'aniline, de brome, d'iode.

L'*émulsification* est la dispersion d'un liquide dans un autre et la *désémulsion*, la séparation d'une émulsion en liquides initiaux. Les émulsions (et l'émulsification) sont utilisées dans la fabrication de médicaments, de denrées alimentaires, de pigments et de peintures, ainsi que pour obtenir de nombreux composés macromoléculaires par polymérisation en émulsion. Un exemple de la désémulsion est la déshydratation du pétrole par rupture de son émulsion avec l'eau sous l'action de l'ultrason ou d'autres facteurs.

Les réacteurs pour les procédés hétérogènes en phase liquide sont

analogues aux réacteurs homogènes (v. fig. 45). D'habitude, ils sont équipés d'un agitateur et d'un échangeur de chaleur intérieur. L'industrie utilise, pour assurer l'interaction entre deux liquides non miscibles, des réacteurs discontinus et continus, exploités seuls ou en cascade (v. fig. 45 et 49). L'extraction se fait également dans des colonnes à garnissage ou à plateaux perforés, à contre-courant des phases liquides: le liquide le plus lourd se déplace de haut en bas et le liquide plus léger de bas en haut.

Les *systèmes polyphasés* et les procédés leur correspondant sont assez fréquents dans l'industrie chimique. Un exemple type d'un procédé polyphasé est donné, en sidérurgie, par l'élaboration de la fonte et de l'acier qui fait intervenir deux ou trois phases solides, deux phases liquides et deux phases gazeuses. Mentionnons aussi la carbonation de la saumure ammoniacale dans la fabrication de carbonate de sodium, où l'action du dioxyde de carbone sur une solution de chlorure de sodium saturée en ammoniac conduit à l'hydrogénocarbonate de sodium solide. La vitesse des procédés polyphasés est déterminée par l'interaction la plus lente entre deux phases quelconques.

5.7. Nouveaux procédés non catalytiques dans l'industrie

Parmi les perfectionnements récents des procédés non catalytiques on trouve, notamment, les procédés chimiques à plasma et ceux qui font intervenir l'ultrason.

Les *procédés chimiques dans les conditions d'un plasma* sont possibles à une température très élevée, dans les conditions de la dissociation thermique, lorsque les molécules de la phase gazeuse se dissocient en atomes qui se transforment ensuite en ions. Le plasma est du gaz ionisé qui renferme des particules chargées: ions gazeux et électrons libres. Etant ionisé, le plasma conduit le courant électrique, mais il est électroneutre, car les charges positives des ions et les charges négatives des électrons se neutralisent en moyenne. Les hautes températures engendrant le plasma sont créées dans un arc électrique, dans la zone des décharges gazeuses de haute fréquence, lors des réactions nucléaires, etc. On distingue par convention le plasma froid ($T \simeq 10^3$ à 10^5 K) et le plasma chaud ($T \simeq 10^6$ à 10^8 K). L'industrie chimique utilise le plasma froid qui renferme, en plus des ions gazeux et des électrons libres, des molécules non dissociées. Les molécules et les radicaux libres du plasma entrent en réactions chimiques, la vitesse de réaction étant très élevée par suite de l'effet activant de la haute température. L'élévation de température étant une des principales méthodes pour intensifier les réactions chimiques, les procédés chimiques à plasma sont très prometteurs. Ces procédés sont particulièrement efficaces dans le cas de réactions chimiques endothermiques dont le rendement à l'équilibre est le plus élevé à haute température. Certains procédés sont déjà réalisés à l'échelle

industrielle ou semi-industrielle : c'est la préparation de l'acéthylène et de l'hydrogène technique à partir du méthane du gaz naturel ; de l'éthylène et de l'hydrogène à partir des hydrocarbures pétroliers ; du cyanure d'hydrogène à partir de l'azote et des hydrocarbures ; du dioxyde de titane pigmentaire, etc.

Les appareils pour les procédés chimiques à plasma sont une combinaison d'un plasmotron, d'un réacteur et, parfois, d'un dispositif de trempe. La figure 56 présente le schéma de base d'un appareil à jet de plasma et à arc. Le plasma se forme dans le plasmotron : chambre cylindrique avec une cathode en tungstène et une anode annulaire en cuivre qui créent un arc électrique. Les parois du plasmotron sont protégées contre la haute température par un refroidissement intensif à l'eau. Le jet de plasma s'écoule du plasmotron à travers l'anode annulaire dans le réacteur, également refroidi par l'eau. Le réacteur est équipé d'une tuyère qui sert à accélérer le jet de plasma qui contient les produits de la réaction. Ensuite, le mélange de produits passe dans le dispositif de trempe à refroidissement rapide (non représenté fig. 56). Grâce à la vitesse élevée des procédés chimiques à plasma (leur durée est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-5} s), la taille des réacteurs est peu importante, quelques dizaines de centimètres seulement.

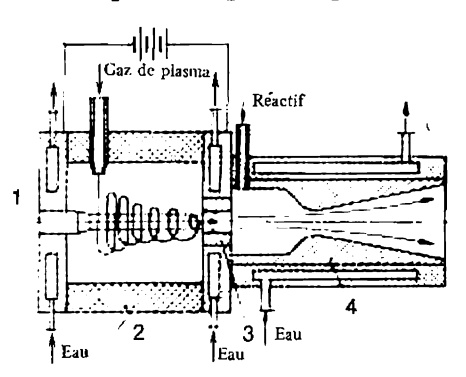


Fig. 56. Schéma d'un plasmotron à arc et à jet de plasma séparé :
1 — cathode ; *2* — isolant ; *3* — anode ; *4* — tuyère

L'action de l'*ultrason*, c'est-à-dire des vibrations élastiques du domaine ultrasonore, est utilisée par la technologie chimique surtout pour effectuer des phases physiques d'un procédé chimique. On applique l'ultrason pour disperser des corps solides ou liquides afin d'obtenir des suspensions et des émulsions, pour coaguler des aérosols et pour séparer des émulsions, pour pulvériser des liquides (y compris des corps à l'état fondu), ainsi que pour contrôler la cristallisation, notamment pour éviter la formation de cristaux sur les parois des tuyauteries, etc.

Le mécanisme de l'action de l'ultrason consiste en un effet mécanique et spécifique des vibrations élastiques sur le milieu traité. La technique chimique utilise les vibrations ultrasonores de moyenne et haute intensité dans l'intervalle 1-5 W/cm² et plus. Les ondes ultrasonores agissent également sur la vitesse des réactions chimiques (des réactions d'oxydoréduction en solution, de la polymérisation en fusion).

CHAPITRE 6

PROCÉDÉS ET RÉACTEURS CATALYTIQUES

La *catalyse* est le moyen le plus efficace d'accélérer la plupart des réactions chimiques. Le domaine d'application des procédés catalytiques s'étend de plus en plus. L'emploi des catalyseurs permet de réaliser une vitesse de réaction des milliers, voire des millions de fois plus élevée. Certains procédés industriels ne sont devenus possibles que grâce à l'utilisation de catalyseurs. Les productions chimiques les plus récentes ont pour base, dans 90 % des cas, des procédés catalytiques.

La catalyse n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement des appareils, c'est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus. Par suite de l'action sélective de nombreux catalyseurs, action qui accélère la réaction de base et freine les réactions parallèles et parasites, les produits d'une transformation catalytique sont beaucoup plus purs. Il n'est donc plus nécessaire d'épurer et de concentrer les produits de la réaction, on peut se passer d'une moindre quantité de matières premières. La rentabilité du procédé s'en trouve considérablement améliorée. L'efficacité économique de la catalyse se manifeste aussi dans le fait qu'un tel procédé est conduit, en règle générale, à une température plus basse, exigeant moins d'énergie.

On fait recours à la catalyse en fabriquant les produits les plus importants de l'industrie chimique de base: hydrogène, ammoniac, acides sulfurique et nitrique. L'emploi de la catalyse s'est surtout généralisé dans la fabrication d'alcools, acides, aldéhydes, phénol, résines synthétiques et matières plastiques, caoutchoucs artificiels et combustibles pour moteurs, colorants, médicaments, etc.

Les catalyseurs utilisés dans les procédés catalytiques actuels représentent la plus grande partie des éléments de la classification périodique et beaucoup de leurs composés. Les catalyseurs le plus fréquemment employés par l'industrie sont platine, fer, nickel, cobalt et leurs oxydes, oxyde de vanadium (V), aluminosilicates, certains acides et sels minéraux.

6.1. Principe et types de la catalyse

On appelle *catalyse l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques ou leur initiation par l'action de certaines substances dites catalyseurs qui interviennent dans la réaction par une interaction chimique intermédiaire avec les réactifs, mais retrouvent leur composition chimique initiale, une fois l'acte catalytique terminé.* Ordinairement, un catalyseur entre plusieurs fois en interaction chimique intermédiaire avec les réactifs en formant une quantité de produit qui peut être supérieure de plusieurs milliers ou de plusieurs millions de fois à la masse du catalyseur.

D'après l'état d'agrégation des réactifs et du catalyseur on subdivise les procédés catalytiques en deux groupes principaux: homogènes et hétérogènes.

Lors de la *catalyse homogène*, le catalyseur et les réactifs appartiennent à une même phase, gazeuse ou liquide. Dans le cas de la *catalyse hétérogène*, le catalyseur et les réactifs (ou les produits de la réaction) présentent des états d'agrégation différents. Normalement, on utilise des catalyseurs solides. La *catalyse microhétérogène* est intermédiaire entre l'homogène et l'hétérogène: le catalyseur y est à l'état colloïdal.

Le catalyseur qui intervient dans certaines étapes intermédiaires de la réaction peut faire varier le nombre et la nature des actes élémentaires constituant le processus chimique. Le principe de l'effet accélérateur des catalyseurs consiste à abaisser l'énergie d'activation E de la réaction chimique par suite d'une modification du chemin réactionnel en présence du catalyseur ou du fait que le catalyseur amorce un mécanisme réactionnel en chaîne. Mais il y a des réactions catalytiques où la diminution de E s'accompagne de celle du facteur préexponentiel k_0 dans *l'équation d'Arrhenius*:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

L'accroissement de constante de vitesse de la réaction catalytique s'en trouve quelque peu ralenti.

L'effet accélérateur des catalyseurs diffère de celui des autres facteurs: de la température, de la pression et de la concentration des réactifs. Les catalyseurs ne déplacent pas l'équilibre du système, car la vitesse des réactions directe et inverse augmente dans une même mesure. Mais, comme les deux réactions s'accélèrent, l'équilibre s'installe beaucoup plus vite. Avec le temps, le catalyseur subit des modifications et, au bout d'une durée de vie déterminée, peut perdre tout à fait son activité.

L'activité du catalyseur mesure son effet accélérateur sur une réaction donnée. Suivant les conditions, on exprime l'activité d'un catalyseur soit en termes d'énergie d'activation, soit par la différence de vitesse des réactions catalytique et non catalytique, soit encore à l'aide du

rendement en produit intéressant de la réaction principale pour des paramètres déterminés du régime technologique. Le plus souvent, l'activité A du catalyseur est représentée en tant que le rapport de la constante de vitesse de la réaction catalytique k_c à la constante de vitesse de la réaction non catalytique k, les paramètres du régime technologique (concentrations, température, pression...) étant les mêmes.

Les valeurs du facteur préexponentiel étant identiques,

$$A = \frac{k_c}{k} = \frac{e^{-E_c/RT}}{e^{-E/RT}} = e^{\Delta E/RT} \tag{6.1}$$

où ΔE est la différence d'énergie d'activation entre les réactions non catalytique (E) et catalytique (E_c):

$$\Delta E = E - E_c \tag{6.2}$$

L'activité est fonction de plusieurs facteurs: de la composition, de l'aire et de la nature de la surface du catalyseur solide, des paramètres du régime technologique. La force motrice de réaction chimique étant la même, l'activité catalytique est trouvée à l'aide de l'équation (6.1) ou déduite de la formule

$$A = u_c - u\,(1 - \varphi_c) \tag{6.3}$$

où u_c est u sont les vitesses de la réaction chimique en présence et en l'absence de catalyseur;
φ_c est la fraction du volume de l'espace réactionnel occupée par le catalyseur et inaccessible aux réactifs.

Pour comparer l'activité catalytique d'une réaction chimique dans des conditions différentes, on peut exprimer l'activité par l'intensité du processus catalytique, soit

$$A = G_p/v\tau \tag{6.4}$$

où G_p est la quantité de produit obtenue durant le temps τ;
v le volume occupé par le catalyseur (volume apparent).

Plus un catalyseur est actif, plus basse est la température à laquelle on peut opérer le procédé. La température minimale du mélange réactionnel, à laquelle le processus commence à se dérouler à une vitesse suffisante pour la fabrication, est dite *température d'amorçage.* Du point de vue pratique, les procédés les plus favorables sont ceux qui se déroulent à une température d'amorçage plus basse, cette dernière dépendant principalement de l'activité du catalyseur et de la composition du mélange réactionnel.

En règle générale, tous les catalyseurs sont actifs dans un certain intervalle de températures. La limite inférieure est la température d'amorçage. La limite supérieure est fonction de la stabilité thermique du catalyseur, des substances initiales et des produits de la réaction. Nombre de catalyseurs ont un intervalle de service très

petit: quelques dizaines de degrés seulement. En utilisant ces catalyseurs, il faut donc être très attentif. Dans ce cas, abaisser la température d'amorçage même de quelques degrés aura un effet bénéfique sur le procédé.

Une caractéristique importante des catalyseurs est leur *empoisonnement*, c'est-à-dire la perte partielle ou totale de l'activité sous l'action des impuretés étrangères présentes dans le mélange réactionnel, dites *poisons catalytiques*.

Des substances très diverses peuvent être des poisons catalytiques, suivant la nature du catalyseur et le type de la réaction. Les poisons les plus caractéristiques sont les combinaisons sulfurées où le soufre possède des paires d'électrons non partagées (H_2S, CS_2, thiophène, mercaptans), l'acide cyanhydrique HCN, l'oxyde de carbone, les sels du mercure, les composés du phosphore, de l'arsenic, du plomb.

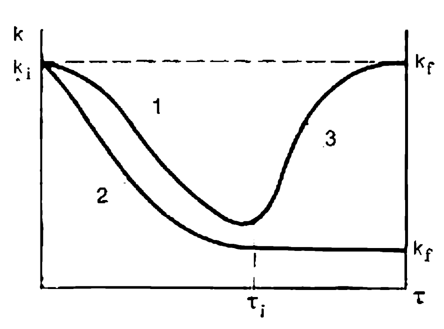


Fig. 57. Variation de la constante de vitesse d'une réaction catalytique lors de l'empoisonnement du catalyseur (k_i au début et k_f à la fin de la transformation):
1 — empoisonnement réversible; *2* — empoisonnement irréversible; *3* — rétablissement de l'activité pour un empoisonnement réversible

Le catalyseur est empoisonné par sorption du poison à sa surface. La sorption pouvant être réversible ou irréversible, l'empoisonnement d'un catalyseur est également *réversible* ou *irréversible*. Quand l'empoisonnement est réversible, le catalyseur ne perd son activité que tant qu'il demeure en contact avec le poison. Un catalyseur empoisonné de façon irréversible perd définitivement son activité, car le poison entre en interaction avec la masse de contact pour former des composés stables dépourvus d'effet catalytique. Un tel catalyseur est à remplacer ou à régénérer.

L'allure de l'empoisonnement réversible (*1*) et irréversible (*2*) d'un catalyseur est représentée fig. 57. Si le catalyseur est empoisonné de façon réversible, l'introduction d'un mélange gazeux frais, sans poison catalytique, à l'instant τ_i rétablit complètement son activité (fig. 57, courbe *3*). L'*empoisonnement* α d'un catalyseur, caractérisé par la diminution de la constante de vitesse de réaction k, peut s'écrire:

$$\alpha = \frac{dk}{k dG_i} \qquad (6.5)$$

où G_i est la quantité de poison introduite avec le gaz par unité de masse du catalyseur.

Un catalyseur peut aussi perdre son activité quand sa surface active diminue par suite du frittage ou d'une fusion partielle de la

surface catalytique ou encore de l'encrassement: dépôt des produits solides de la réaction ou de la poussière à la surface catalytique. Pour prolonger la vie des catalyseurs, on soumet les mélanges réactionnels à une épuration soignée, en les débarrassant des impuretés mécaniques et des poisons catalytiques.

Certains catalyseurs présentent une action sélective: ils n'accélèrent, de plusieurs réactions thermodynamiquement possibles, qu'une seule réaction, celle qui intéresse le producteur. La réaction catalysée se déroule alors à une température plus basse, ce qui exclut les autres réactions possibles.

On peut définir la *sélectivité catalytique* I_{cat} comme le rapport de la vitesse de formation du produit désiré à la vitesse totale de la transformation du réactif initial de base suivant toutes les directions possibles:

$$I_{cat} = \frac{dG_p}{\frac{\nu_p}{\nu_i}(1 - dG_i)} \qquad (6.6)$$

où G_p est la quantité de produit;
G_i la quantité de réactif initial de base;
ν_p/ν_i le rapport des coefficients stœchiométriques lors de la formation du produit à partir de la substance de base.

La *sélectivité totale* (*intégrale*) d'un catalyseur est donnée par

$$I_{cat} = \frac{G_p}{G} = \frac{G_p}{G_p + G_{par}} \qquad (6.7)$$

où G_p est la quantité de réactif de base transformée en produit désiré;
G_{par} la quantité de réactif de départ consommée dans les réactions parasites;
G la quantité totale de réactif initial.

L'action sélective des catalyseurs a un effet bénéfique dans beaucoup de procédés industriels. On peut citer comme exemple d'une haute sélectivité catalytique le procédé d'oxydation catalytique de l'ammoniac dans la fabrication de l'acide nitrique. Le catalyseur au platine accélère très nettement la réaction principale d'oxydation de l'ammoniac en oxyde nitrique:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O - \Delta H$$

En même temps, les réactions parasites d'oxydation de l'ammoniac en monoxyde de diazote et en azote élémentaire

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O - \Delta H$$
$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O - \Delta H$$

ne sont pas accélérées par le catalyseur au platine. La réaction principale est une des réactions catalytiques les plus rapides. L'oxydation pratiquement complète de l'ammoniac en oxyde nitrique ne dure que

quelques dix millièmes de la seconde. Pendant un temps aussi court, l'oxydation de l'ammoniac suivant les réactions parasites est insignifiante, d'où une bonne rentabilité du procédé, car la consommation improductive d'ammoniac est réduite au minimum.

La sélectivité de l'action catalytique a rendu possible la fabrication, à partir de l'alcool éthylique, du butadiène, produit de départ pour la production du caoutchouc synthétique.

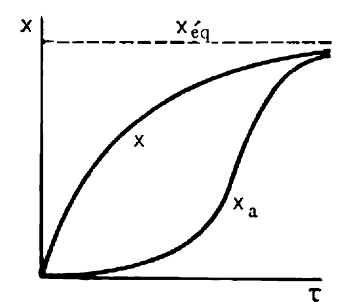


Fig. 58. Accroissement du rendement en fonction du temps pour une catalyse ordinaire (x) et une autocatalyse (x_a)

Il existe des réactions chimiques où la catalyse est assurée par les produits de la réaction. Elles sont dites *autocatalytiques*. Au cours de la catalyse ordinaire, le rendement x augmente, en fonction du temps, suivant la courbe de la figure 58 qui exprime le principe des masses agissantes, alors que pour l'autocatalyse (x_a) la réaction est d'abord lente, puis plus rapide du fait de l'accumulation de produit servant de catalyseur et, enfin, de nouveau plus lente au voisinage de l'équilibre.

Parmi les processus autocatalytiques on trouve les réactions en chaîne où les radicaux libres jouent le rôle de catalyseurs. Pour amorcer une réaction en chaîne, on introduit, dans le mélange réactionnel, un sensibilisateur qui agit sur les substances de base en formant les premiers radicaux libres, engendrant ainsi la chaîne. Le sensibilisateur accélère le processus en abaissant l'énergie d'activation, de même qu'un catalyseur ordinaire, mais, à la différence de ce dernier, il est consommé par la réaction dont il est responsable. Certaines réactions de décomposition de substances explosives, de combustion et de polymérisation appartiennent également au type autocatalytique.

6.2. Catalyse homogène et hétérogène

Les *réactions catalytiques homogènes* sont largement répandues dans la nature. La synthèse des protéines et le métabolisme dans les organismes biologiques se font en présence de biocatalyseurs (enzymes). Les réactions d'estérification et de saponification des esters, d'oxydation du méthane en formaldéhyde en présence d'oxydes d'azote, d'alkylation des paraffines ou du benzène par les oléfines en présence de trifluorure de bore ou de fluorure d'hydrogène, certaines réactions d'hydratation, d'oxydation, etc., représentent les processus catalytiques homogènes réalisés à l'échelle industrielle.

Le mécanisme de l'action catalytique lors de la catalyse homogène consiste en formation d'intermédiaires résultant de l'interaction entre les réactifs et le catalyseur. Parfois, on arrive à isoler ou à détec-

ter analytiquement ces composés intermédiaires. Dans la majorité des cas, l'action du catalyseur accélère le processus du fait qu'il forme un produit intermédiaire en abaissant l'énergie d'activation par rapport à celle de la formation du complexe activé homogène non catalytique. Soit une réaction bimoléculaire non catalytique qui suit le schéma

$$A+B \rightarrow \underset{\text{complexe activé}}{(AB)^*} \rightarrow D+\ldots$$

En présence d'un catalyseur Cat, la réaction se déroulera en trois étapes.

1° Formation de l'intermédiaire ACat par interaction réversible entre le catalyseur et une des espèces initiales:

$$A+\text{Cat} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{ACat} \qquad \text{(a)}$$

2° Formation du complexe activé par interaction de l'intermédiaire ACat avec l'autre espèce initiale:

$$\text{ACat}+B \xrightarrow{k_3} \underset{\text{complexe activé}}{(AB)^*\ \text{Cat}} \qquad \text{(b)}$$

3° Formation des produits finis et régénération du catalyseur:

$$(AB)^*\,\text{Cat} \xrightarrow{k_4} D+\text{Cat}+\ldots \qquad \text{(c)}$$

où k_1, k_2, k_3 et k_4 sont les constantes de vitesse des réactions correspondantes.

L'abaissement de l'énergie d'activation lors du déroulement catalytique de la réaction est montré fig. 59. On peut constater qu'en présence du catalyseur la réaction emprunte une autre voie, ce qui fait baisser l'énergie d'activation du processus de ΔE.

Quand la catalyse homogène est effectuée en solution, l'action catalytique peut être exercée par les ions hydrogène ou hydroxyle, les ions des sels ou par les substances qui favorisent la formation de radicaux libres.

La catalyse par les ions hydrogène ou hydroxyle est dite *acidobasique*. Ce type de catalyse est le plus courant. Dans ce cas, un proton passe du catalyseur sur l'espèce réagissante (catalyse acide) ou de l'espèce réagissante sur le catalyseur (catalyse basique). Ensuite, le proton repasse dans le sens inverse, le catalyseur retrouvant son activité.

Si l'interaction intermédiaire est liée à un transfert d'électron d'une espèce réagissante au catalyseur et du catalyseur à l'autre espèce réagissante, la catalyse est dite d'*oxydoréduction* ou *homolytique*. Dans cette catégorie, on trouve les réactions d'oxydation, d'hydrogénation et de déshydrogénation en solution, accélérées par les ions des

sels des métaux à degré d'oxydation variable et par certaines autres substances faciles à oxyder ou à réduire. Comme exemple, citons l'oxydation de l'ion SO_3^{2-} dans une solution de sels de fer ou de manganèse qu'on utilise pour récupérer H_2SO_4 des solutions d'attaque.

La vitesse des réactions catalytiques homogènes subit l'influence de plusieurs facteurs : de l'activité catalytique, de la température, de la concentration du catalyseur et des réactifs, de l'intensité d'agitation, etc. L'effet de la concentration des espèces réagissantes, de la température et de l'agitation sur la vitesse d'une réaction catalytique homogène est régi par les lois générales. La vitesse de toute

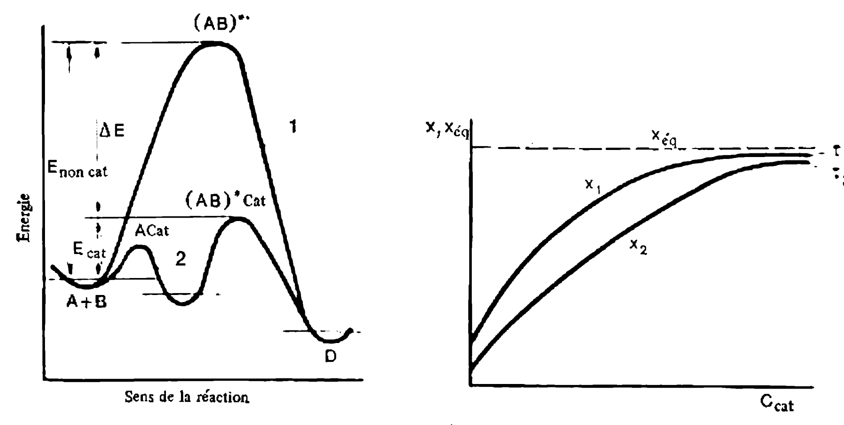


Fig. 59. Diminution de l'énergie d'activation dans une réaction catalytique :

1 — réaction non catalytique ; 2 — réaction catalytique

Fig. 60. Effet de la concentration du catalyseur C_{cat} sur le rendement x (P, T = const ; le temps $\tau_1 > \tau_2$)

réaction catalytique dépend pour beaucoup de l'activité du catalyseur employé et de sa concentration. L'effet de la concentration du catalyseur sur la vitesse de réaction est représenté fig. 60. Quand les valeurs de C_{cat} sont faibles, le rendement x pendant une période donnée est approximativement proportionnel à la concentration en catalyseur, mais lorsque C_{cat} augmente encore plus, la courbe s'amortit.

Les appareils pour la catalyse homogène sont ordinairement assez simples, car la conduite des réactions catalytiques en milieu homogène ne pose aucun problème technique grave. Les appareils destinés aux réactions catalytiques en phase gazeuse peuvent être des colonnes, des chambres, des échangeurs de chaleur tubulaires, et ainsi de suite. Les procédés catalytiques homogènes en phase liquide sont effectués, en règle générale, dans des réacteurs à agitation.

La *catalyse hétérogène* est plus fréquente dans l'industrie que la catalyse homogène. La grande majorité des procédés catalytiques hétérogènes qu'on utilise à l'échelle industrielle ont pour base des

réactions entre corps gazeux en présence d'un catalyseur solide, bien qu'on rencontre également d'autres combinaisons de phases.

Il existe plusieurs théories différentes pour expliquer le mécanisme de la catalyse. Chacune de ces théories qui complètent et développent les unes les autres, explique l'effet accélérateur des catalyseurs solides. La plupart de ces théories attribuent un rôle important aux *centres actifs*: sites inhomogènes de la surface présentant une activité accrue. Selon toutes ces théories, il y a formation d'un composé intermédiaire du type adsorptionnel à la surface du catalyseur solide. La nature de ce composé peut être variée: un complexe activé ou un ensemble activé, une certaine structure géométrique (multiplet) ou un composé chimique fixant les électrons libres du catalyseur. Les propriétés de cet intermédiaire déterminent la direction et, si le procédé relève du domaine cinétique, la vitesse de la transformation chimique, le degré d'activité du catalyseur et les autres caractéristiques catalytiques.

La plupart des catalyseurs sont des corps solides poreux possédant une surface interne très importante. On peut représenter tout le processus catalytique sur catalyseur solide poreux sous forme de cinq actes indépendants, en les disposant conventionnellement dans l'ordre suivant.

1° Diffusion des espèces réagissantes à partir du courant vers la surface du grain catalytique et à l'intérieur des pores du grain.

2° Adsorption activée (chimisorption) à la surface du catalyseur avec formation de composés superficiels intermédiaires « réactif-catalyseur ».

3° Réarrangement d'atomes conduisant à l'intermédiaire «produit-catalyseur ».

4° Désorption du produit de la surface du catalyseur.

5° Diffusion du produit à partir de la surface du catalyseur, d'abord à l'intérieur des pores, puis de la surface du grain vers le courant.

La vitesse globale de tout le processus catalytique est limitée par l'acte le plus lent. Si c'est une des étapes de diffusion, la catalyse se produit dans le domaine de diffusion. Dans ce cas, on fait la distinction entre les domaines de diffusion externe et interne. Si l'acte le plus lent est le deuxième, le troisième ou le quatrième, le procédé relève du domaine cinétique. L'équation générale de la vitesse d'un procédé catalytique relevant du domaine cinétique, compte tenu des principaux paramètres technologiques (concentration, température, pression, activité catalytique), se présente comme suit:

$$u = \frac{dG_{\text{p}}}{d\tau} = k_0 e^{-(E/RT)} v \Delta C P_1^n \beta_0 \qquad (6.8)$$

où $\frac{dG_{\text{p}}}{d\tau}$ est l'accroissement de quantité de produit en fonction du temps;

k_0 le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius;

e la base des logarithmes naturels ;
E l'énergie d'activation pour le catalyseur concerné ;
R la constante universelle des gaz ;
T la température absolue ;
v le volume apparent du catalyseur ;
ΔC la force motrice de procédé sous la pression atmosphérique ;
P_1 la pression sans dimension : rapport de la pression réelle à la pression atmosphérique ;
n l'ordre de la réaction ;
β_0 le facteur ramenant à la pression et à la température normales.

Si on exprime la vitesse de réaction par $dC_p/d\tau$ ou par $dx/d\tau$, dans le second membre de l'équation (6.8) v est posé égal à 1.

Pour les appareils à agitation,

$$u = G_p/\tau \text{ ou } u = C_p/\tau \text{ ou } u = x/\tau$$

Les procédés du domaine cinétique sont opérés sur des catalyseurs peu actifs à petits grains et à gros pores, l'écoulement de réactifs étant turbulent et les températures relativement basses. En élevant la température, on accélère la catalyse dans le domaine cinétique.

Si le procédé catalytique relève du domaine de diffusion externe, sa vitesse est fonction du coefficient de diffusion des réactifs et des produits de réaction dans le gaz. Selon la *loi de Fick*, les conditions de la diffusion demeurant constantes,

$$u = \frac{dG}{d\tau} = -D_{\text{eff}} S \frac{dC}{dz} \qquad (6.9)$$

où G est la quantité de substance transportée pendant le temps τ dans la direction z perpendiculaire à la surface du grain ;
C la concentration de l'espèce diffusante dans le cœur du courant des réactifs (des produits de réaction) ;
S la surface libre des grains (granules, fils) de catalyseur ;
D_{eff} le coefficient effectif de diffusion relatif tant à la diffusion moléculaire qu'à la diffusion turbulente (la convection).

Ce domaine est celui des procédés sur catalyseurs hautement actifs où la vitesse des réactions chimiques est très élevée (cf. le *Chapitre 9*).

Dans le domaine de diffusion interne où la vitesse totale de procédé se trouve limitée par la diffusion des réactifs dans les pores du catalyseur, le temps nécessaire à la diffusion dans les pores à la profondeur l est donné par

$$\tau = l^2/2D_{\text{eff}} \qquad (6.10)$$

La détermination de la quantité D_{eff} dépend du rapport entre les dimensions des pores et du parcours libre des molécules λ. Lorsque $\lambda < 2r$, D_{eff} est déterminé en tant que le coefficient de diffusion moléculaire $D_{\text{eff}} = D$. Si $\lambda > 2r$, on détermine $D_{\text{eff}} = D_K$ d'après la *formule de Knudsen*

$$D_K = \frac{2}{3} r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad (6.11)$$

où r est le rayon de pore;
M la masse molaire du corps diffusant.

Si la vitesse est limitée par la diffusion interne, on peut accélérer le procédé entier en augmentant la porosité des catalyseurs et en réduisant la taille des grains. On peut représenter l'abaissement d'énergie d'activation d'un procédé catalytique hétérogène à l'aide du schéma qui a illustré la catalyse homogène (v. fig. 59).

L'étape essentielle de tout acte catalytique est l'adsorption activée qui a une nature chimique et qui est fonction des liaisons de valence. On a pu établir par voie expérimentale que la vitesse de l'adsorption activée augmente avec la température d'après la même loi que la vitesse de réaction chimique.

Bien qu'on ait déjà beaucoup fait pour expliquer le mécanisme de la catalyse, la nature de l'acte catalytique n'est pas encore entièrement claire et le choix des catalyseurs se fait toujours plus ou moins au hasard. Néanmoins, on peut affirmer que les propriétés catalytiques d'une substance dépendent de sa structure ionique, la catalyse étant le résultat d'une fixation ou d'un transfert d'électrons ou de protons, comme cela se produit lors de la catalyse homogène acidobasique ou d'oxydoréduction.

Lorsqu'il s'agit d'une interaction d'oxydoréduction, le catalyseur solide doit présenter une structure électronique adaptée à la réaction concernée. Les métaux de transition du groupe VIII de la classification périodique sont caractéristiques de ce point de vue. Ainsi, le fer est le catalyseur classique de la synthèse de l'ammoniac. Le cobalt, le nickel et les métaux de la famille du platine sont hautement actifs dans les procédés d'hydrogénation et de déshydrogénation, etc.

6.3. Propriétés des catalyseurs solides. Masses de contact

De nombreux éléments de la classification périodique ainsi que leurs différentes combinaisons sont utilisables en qualité de catalyseurs solides. Il faut que les catalyseurs industriels satisfassent à plusieurs exigences technologiques: qu'ils soient actifs vis-à-vis de la réaction concernée, résistent au maximum à l'action des poisons catalytiques, soient peu coûteux, présentent une bonne résistance mécanique et thermique, possèdent une conductibilité thermique déterminée, et ainsi de suite. Les catalyseurs employés par l'industrie sont donc rarement des corps individuels: il s'agit le plus souvent de mélanges complexes dits *masses de contact*. Une masse de contact est constituée de trois parties principales: catalyseur proprement dit, promoteurs et supports.

Les *promoteurs* (*activateurs*) sont les substances qui exaltent l'activité catalytique. Les promoteurs peuvent ne pas posséder de propriétés catalytiques par eux-mêmes.

Les mécanismes d'action des promoteurs sont divers. On pense

qu'une des causes de l'activation du catalyseur est la formation de composés chimiques par le catalyseur avec le promoteur, composés qui possèdent une activité catalytique accrue. Parfois, ces composés incluent les réactifs ou les produits de réaction. Les promoteurs peuvent former, avec le catalyseur, des solutions solides dont la structure électronique conditionne leur aptitude marquée à l'échange de protons ou d'électrons. Dans d'autres mélanges, le promoteur augmente la surface de la substance catalytiquement active ou améliore la résistance thermique du catalyseur. Parfois, le promoteur rend le catalyseur beaucoup plus résistant aux poisons.

On appelle *supports* (*porteurs*) les corps poreux thermiquement stables sur lesquels le catalyseur est porté par tel ou tel procédé. On utilise les supports dans des buts aussi bien techniques qu'économiques. Premièrement, cela permet de créer une masse de contact poreuse avec une surface active interne très étendue, mécaniquement et thermiquement résistante. Deuxièmement, on économise un catalyseur cher [platine, nickel, oxyde de vanadium (V), etc.]. Parfois, les supports servent également de promoteurs. Les supports types sont silicagel, silicate d'aluminium, amiante, ponce, diatomite, charbon, kaolin, certains sels.

L'activité catalytique dépend non seulement de la composition chimique du catalyseur, mais aussi de ses caractéristiques physiques: taille des grains, porosité, taille des pores et nature de leur surface. L'activité du catalyseur est donc fonction du procédé de sa préparation. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs actifs sont: dépôt des métaux sous forme d'hydroxydes ou de carbonates sur le support, suivi d'un traitement thermique, ou imprégnation des supports poreux préalablement préparés avec une solution renfermant de la substance catalytiquement active.

Tout processus catalytique se déroulant à la surface de la masse de contact, la vitesse et le degré d'un tel processus sont pour beaucoup fonction de la surface du catalyseur. L'aire spécifique S_{sp} (surface de l'unité de masse ou de volume du catalyseur) est une des principales caractéristiques des masses de contact. Pour la plupart des catalyseurs industriels, S_{sp} est comprise entre quelques dizaines et plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Pour assurer une aire spécifique aussi importante, il faut que les masses de contact soient des matériaux très poreux. Les menus pores, en pénétrant le grain de la masse de contact, créent une surface interne qui est normalement des centaines de fois plus grande que sa surface externe.

On donne aux masses de contact la forme de billes, de tablettes, de grains, d'anneaux, de petits cylindres. Dans certains cas, le catalyseur est préparé sous forme d'une toile très fine en alliages de différents métaux (telle la toile au platine-rhodium-palladium pour l'oxydation de l'ammoniac).

6.4. Régime technologique des procédés catalytiques

Dans tout procédé technologique, catalytique ou non, deux indices intéressent principalement le technologiste: la vitesse de déroulement du procédé qui caractérise le rendement des appareils et le rendement de procédé qui définit le taux d'utilisation de la matière première, c'est-à-dire la perfection du procédé.

Les modes technologiques d'accélération du procédé sont différents pour le domaine cinétique et le domaine de diffusion. Ainsi, la vitesse des stades chimiques est pour beaucoup fonction de l'activité catalytique et de la température. L'élévation de température influe sur le processus de diffusion dans une moindre mesure que sur les stades chimiques. La diffusion interne est activée par turbulence du flux de mélange réactionnel, tandis que la diffusion vers l'intérieur des grains de catalyseur est facilitée par réduction des grains et par augmentation de leur porosité. L'accroissement de la concentration des réactifs ou de la pression accélère les stades de catalyse relevant tant du domaine de diffusion que du domaine cinétique.

Le temps de séjour du mélange réactionnel dans la zone du catalyseur, dit *temps de contact*, a une répercussion sur le procédé catalytique. Dans les procédés catalytiques irréversibles, un temps de contact plus long conduit à une moindre vitesse globale de procédé (un rendement des appareils plus faible), alors que le rendement de procédé augmente, ainsi que cela se produit pour les procédés non catalytiques.

Le *régime de température* en présence d'un catalyseur d'une activité déterminée a le plus d'effet sur la vitesse d'un procédé catalytique. Pour les procédés relevant du domaine cinétique l'élévation de température réduit toujours le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, mais la variation du rendement à l'équilibre en fonction de la température croissante peut être différente, suivant le signe de l'effet thermique de réaction.

Le rendement d'une *réaction catalytique endothermique* croît en même temps que la température en conformité avec le principe de Le Chatelier. Le taux de transformation x et le rendement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$ varient selon une même loi dans les procédés endothermiques. Mais, à autres conditions égales, x est de loin inférieur à $x_{\text{éq}}$ à basses températures et s'en rapproche quand les températures sont plus hautes. On peut le constater en examinant la réaction catalytique endothermique type entre le méthane et la vapeur d'eau sur catalyseur au nickel qui s'écrit sous sa forme générale:

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2+\Delta H$$

La relation qui lie le taux de conversion du méthane et la température pour plusieurs compositions différentes du gaz de départ est représentée fig. 61. Il est donc nécessaire d'élever la température,

si l'on veut obtenir le rendement maximal et une haute vitesse d'un procédé catalytique endothermique. Mais on ne peut le faire que tant que la température élevée ne commence à se faire sentir au niveau de la stabilité thermique des matières premières et des produits, des matériaux de construction, et ainsi de suite, c'est-à-dire au niveau des facteurs qui limitent l'élévation de la température.

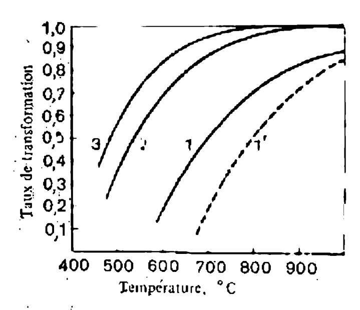


Fig. 61. Taux de transformation du méthane (x et $x_{éq}$) en fonction de la température pour quelques compositions différentes du gaz naturel (processus endothermique) : *1* — $x_{éq}$ pour $CH_4 : H_2O = 1:1$; *1'* — x pour $CH_4 : H_2O = 1:1$; *2* — $x_{éq}$ pour $CH_4 : H_2O = 1:2$; *3* — $x_{éq}$ pour $CH_4 : H_2O = 1:3$

Fig. 62. Taux de transformation x en fonction de la température pour quelques temps de contact différents $\tau_1 > \tau > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ (transformation exothermique)

Les lois, dont il a été question, sont caractéristiques de beaucoup de réactions catalytiques endothermiques : conversion des hydrocarbures par la vapeur d'eau, déshydrogénation des hydrocarbures, déshydratation.

Dans les *réactions catalytiques exothermiques réversibles*, de même que dans les réactions ordinaires (v. fig. 16), $x_{éq}$ diminue toujours quand la température monte, alors que x a son maximum dans le domaine des températures optimales. Le rendement maximal absolu ainsi que la température optimale qui lui répond sont fonction des conditions du procédé et, en premier lieu, de l'activité catalytique, de la concentration des réactifs et du temps de contact. Le taux de transformation x en fonction du temps de contact τ et de l'activité catalytique A est montré respectivement fig. 62 et 63. La figure 62 présente la variation de position des courbes liant le taux de transformation x à la température pour plusieurs temps de contact τ différents (la température d'amorçage du catalyseur T_a et les autres paramètres du régime technologique sont posés constants). Si l'on fait passer une ligne par les points des rendements maximaux pour chaque temps de contact, on obtiendra ce qu'on appelle *courbe des températures optimales*. Cette courbe montre qu'il faut baisser la température du procédé quand τ augmente, si l'on veut obtenir le

plus grand rendement x. La courbe des températures optimales de la figure 63 a également été obtenue en joignant les rendements maximaux pour les catalyseurs d'activités différentes $A_1 > A_2 > A_3$, dont les températures d'amorçage T_{a_1}, T_{a_2}, T_{a_3} sont donc également différentes. Les courbes présentées (v. fig. 62 et 63) sont caractéristiques de la synthèse de l'ammoniac, de l'oxydation catalytique de SO_2, de la conversion du monoxyde de carbone, de la synthèse d'hydrocarbures, etc.

Mais l'effet de température n'est pas toujours aussi net. Ainsi, dans les réactions catalytiques d'oxydation d'ammoniac, de synthèse

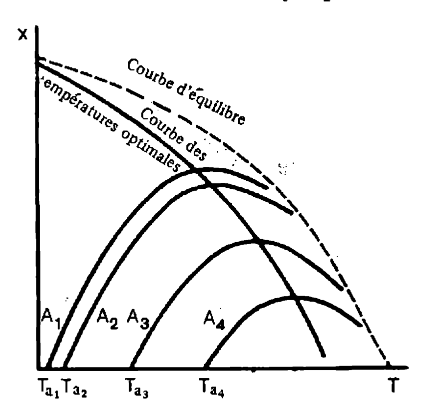


Fig. 63. Taux de transformation x en fonction de la température pour quelques catalyseurs d'activité différente $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ (transformation exothermique)

Fig. 64. Rendement en produit en fonction de la pression:
$x_{éq}$ — rendement à l'équilibre; x — rendement pratique

de méthanol et d'éthanol, on se trouve en présence de réactions parasites au-delà d'une certaine limite de température. Dans ces cas-là, il faut analyser l'effet de la température sur chaque réaction prise à part. La même chose est vraie pour les procédés qui se composent de plusieurs réactions, surtout si leurs effets thermiques n'ont pas le même signe. Par exemple, le craquage catalytique des produits pétroliers est constitué d'une série de réactions endo et exothermiques. Et bien que le processus entier soit endothermique, les lois régissant les processus endothermiques n'y sont pas valables.

La *pression* exerce un effet sur le rendement des transformations catalytiques conformément au principe de Le Chatelier. Les surpressions et les pressions élevées sont donc très largement utilisées dans beaucoup de procédés catalytiques industriels. La pression devient le facteur déterminant quand l'activité catalytique et le rendement à l'équilibre ne sont pas élevés, comme c'est le cas dans les procédés de synthèse d'ammoniac et de méthanol. La figure 64 présente le rendement en fonction de la pression. L'allure de la courbe est

typique pour beaucoup de réactions catalytiques en phase gazeuse qui s'accompagnent d'une diminution de volume. Pour certaines réactions catalytiques au cours desquelles le volume gazeux augmente d'une façon considérable, le facteur favorisant le bon rendement à l'équilibre est une baisse de pression. Voilà pourquoi certains procédés de déshydrogénation, de déshydratation et autres sont conduits sous vide.

La *concentration des réactifs* a le même effet sur la vitesse des réactions catalytiques que sur celle des réactions ordinaires. Mais une concentration trop élevée des réactifs est inadmissible pour plusieurs raisons. Ainsi, lorsque le procédé est hautement exothermique et que l'évacuation de chaleur n'est pas aisée, cela peut soit provoquer la détérioration thermique du catalyseur (oxydation de SO_2), soit rendre le mélange réactionnel explosif (oxydation de NH_3).

6.5. Caisses de catalyse

Si l'appareillage de la catalyse homogène ne demande aucune construction spéciale, celui de la catalyse hétérogène, surtout les caisses de catalyse où des réactifs gazeux interagissent sur catalyseurs solides, est spécifique et divers. Les caisses de catalyse doivent fonctionner en continu, présenter une haute intensité, assurer un régime thermique de procédé voisin de l'optimal. Les types des caisses de catalyse diffèrent suivant le mode de contact des gaz avec le catalyseur, d'amenée ou d'évacuation de chaleur, et ainsi de suite. D'après ces indices, les caisses de catalyse se subdivisent en 1° appareils à contact superficiel (catalyse sur parois, tubes, toiles); 2° appareils à lit filtrant de catalyseur; 3° appareils à lit fluidisé de catalyseur; 4° appareils à catalyseur pulvérisé.

Dans tous ces appareils, l'échange de chaleur peut se faire par divers procédés: à travers des échangeurs de chaleur extérieurs, à travers des échangeurs intérieurs (incorporés à l'appareil), et ainsi de suite. Les appareils du dernier type existent en deux versions: à plateaux et tubulaires. Les caisses de catalyse tubulaires et à plateaux avec le catalyseur en lit filtrant sont ceux que l'industrie chimique utilise le plus souvent.

Assurer la température optimale pour le processus catalytique est la condition la plus importante du fonctionnement normal de tout ensemble de catalyse. On y arrive à l'aide d'une disposition appropriée des échangeurs de chaleur et des caisses de catalyse et d'un choix attentif des types des réacteurs catalytiques. Les différents modes d'échange de chaleur dans les caisses de catalyse sont montrés fig. 65. Le choix du type de réacteur dépend de la nature du procédé catalytique, du rendement de l'ensemble d'appareils, des caractéristiques du catalyseur, etc. Dans la plupart des cas, les caisses de catalyse fonctionnent à des températures assez élevées et dans les conditions d'un milieu corrosif. On les fabrique donc en

aciers alliés et en certains matériaux spéciaux, avec des revêtements réfractaires et résistants aux acides.

Dans les *appareils à plateaux*, le gaz passant entre les couches de catalyseur disposées sur des plateaux est refroidi ou chauffé à l'intérieur de la caisse de catalyse. Le schéma de principe d'une caisse de catalyse pour les réactions exothermiques est donné fig. 66. Les échangeurs de chaleur *2* sont situés entre les plateaux perforés *1* qui portent les couches de catalyseur. Le gaz frais passe, de bas en haut, à l'extérieur des tubes des échangeurs, en refroidissant les produits de réaction qui le portent, en échange, au point de réaction. La transformation du gaz et son réchauffage adiabatique se produisent dans le lit de catalyse, après quoi il est refroidi dans les tubes de l'échangeur de chaleur. L'échange de chaleur se fait en contre-courant: le gaz le plus froid refroidit les produits de réaction avant la dernière étape du contact. Pour mieux utiliser la chaleur de réaction, on prévoit un refroidissement supplémentaire dans un échangeur extérieur en aval de la dernière couche de catalyseur.

Dans les grandes installations où les caisses de catalyse ont un diamètre allant jusqu'à 15 m, la présence d'échangeurs de chaleur intérieurs avec leurs plusieurs milliers de tubes compliquerait extrêmement la construction. Dans ce cas, tous les échangeurs sont installés en dehors de l'appareil (v. fig. 119), ce qui rend plus aisé leur entretien et surtout le remplacement des tubes usés.

Le fonctionnement des caisses de catalyse à plateaux est celui d'un réacteur à déplacement. La vitesse de procédé dans ces appareils est donc donnée par les équations (3.24) à (3.27).

Le refroidissement intermédiaire entre différents étages de catalyse (lors du passage d'un plateau au suivant) est également

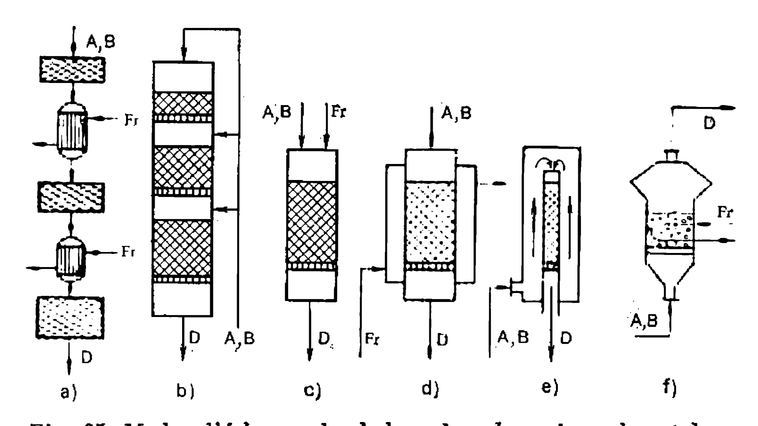


Fig. 65. Modes d'échange de chaleur dans les caisses de catalyse:
a — couches adiabatiques de catalyseur avec échange de chaleur intermédiaire; *b* — introduction d'un réactif froid entre les couches de catalyseur; *c* — circulation simultanée du réactif et du frigorigène inerte; *d* — échange indirect; *e* — échange direct; *f* — échange de chaleur en lit fluidisé de catalyseur; A et B — réactifs de départ; D — produits de la réaction; Fr — agent frigorigène

possible par installation de réfrigérants à air ou à eau entre les plateaux ou par introduction, dans cet espace, d'un des réactifs, tels que le gaz froid, l'air, la vapeur d'eau. Ce procédé d'évacuation de chaleur est utilisé, par exemple, dans la caisse de catalyse destinée à convertir le gaz mixte de gazogène employé dans la fabrication de l'ammoniac synthétique. Le rendement en hydrogène obtenu par réaction

$$CO + H_2O \text{ (vapeur)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2 - \Delta H$$

s'accroît en présence d'un excès de vapeur. On applique donc des caisses de catalyse convertisseurs (fig. 67) où le gaz est refroidi et aussi saturé en vapeur d'eau dans l'évaporateur *2*. Cet évaporateur, situé entre les couches de catalyseur au fer-chrome, est un plateau à garnissage inerte arrosé d'eau à travers une buse.

Dans les caisses de catalyse à plateaux, l'évacuation de chaleur se fait par degrés (par à-coups), la réaction catalytique et l'échange de

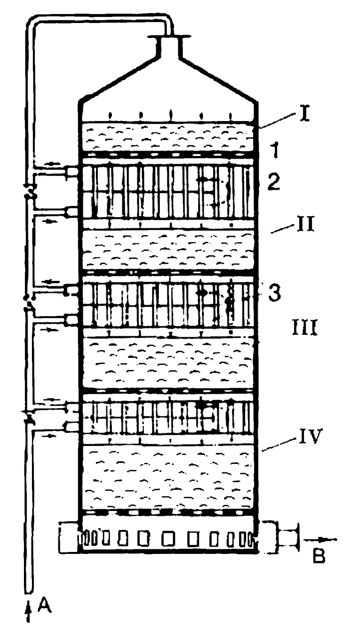


Fig. 66. Caisse de catalyse à plateaux (les échangeurs de chaleurs sont placés entre les couches) :

1 — grilles ; *2* — échangeur de chaleur intérieur ; *3* — paroi ; *I*, *II*, *III*, *IV* — première, deuxième, troisième, quatrième couche de catalyseur (dans le sens de déplacement du gaz) ; *A* — gaz vers l'échangeur ; *B* — gaz sortant de l'échangeur

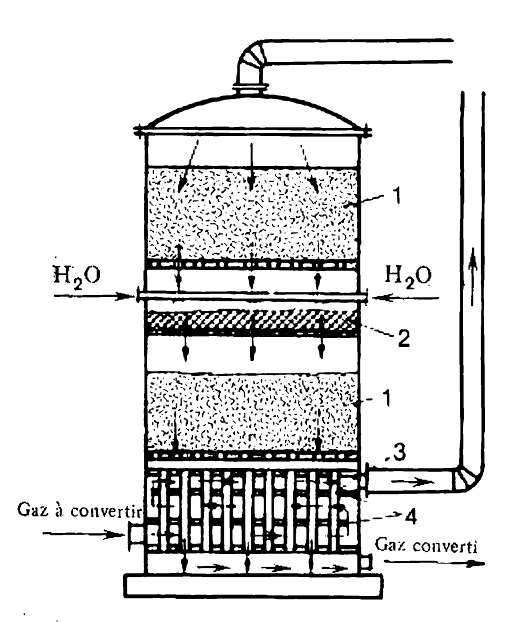


Fig. 67. Caisse de catalyse à injection du réactif froid (eau) entre les couches de catalyseur :

1 — plateau avec catalyseur; *2* — évaporateur ; *3* — échangeur de chaleur ; *4* — paroi

chaleur sont séparés, étant des étapes successives. Le caractère de la variation du taux de transformation (*a*) et de la température (*b*) suivant les plateaux de l'appareil est montré fig. 68. Comme le montre la figure 68, dans ces appareils le régime de température oscille avec une grande amplitude autour de la courbe des températures optimales, ne pouvant en être voisin que si l'on augmente considérablement le nombre de plateaux.

En ce qui concerne les *caisses de catalyse tubulaires*, l'échange de chaleur s'y fait d'une façon continue et coïncide avec la réaction catalytique. Ces appareils, où le catalyseur est placé dans des tubes, sont destinés aussi bien aux réactions endothermiques qu'aux réactions exothermiques. Dans le premier cas, on envoie dans l'espace entre les tubes un fluide caloporteur (d'habitude, des gaz de combustion chauds). Dans le second, le mélange gazeux froid qui n'a pas encore réagi et qui est réchauffé par la chaleur de réaction. Cela contribue aussi à baisser la température dans la zone de catalyse.

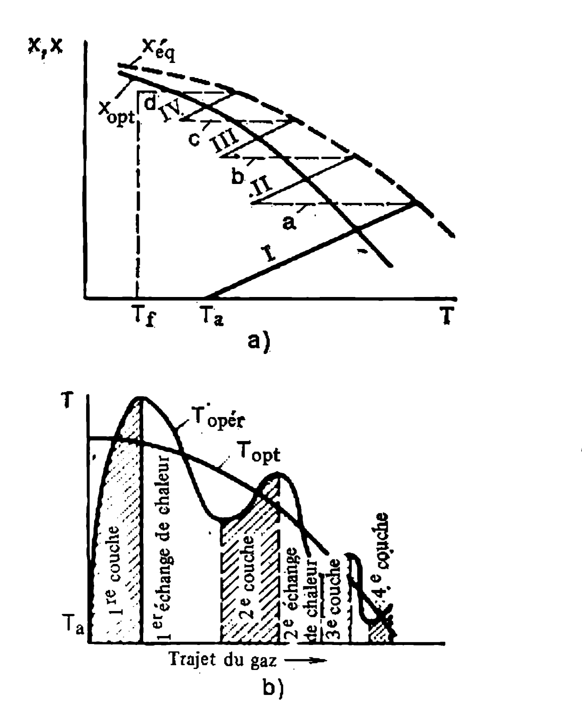


Fig. 68. Variation du taux de transformation (*a*) et de la température (*b*) dans une caisse de catalyse à plateaux à échangeurs intermédiaires:

$x_{éq}$ — courbe d'équilibre; x_{opt} — courbe optimale; *I*, *II*, *III*, *IV* — adiabatiques de transformation pour les plateaux correspondants; *a*, *b*, *c* et *d* — lignes de refroidissement du gaz après chaque couche

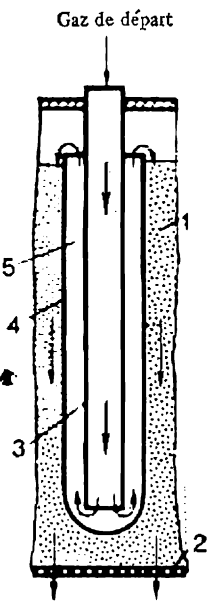


Fig. 69. Double tube d'échange de chaleur

Le régime de ces réacteurs catalytiques est polythermique. L'effet thermique de réaction est compensé en partie par la chaleur amenée ou évacuée.

Mieux conçues et plus largement appliquées sont les *caisses de catalyse à doubles tubes d'échange de chaleur* où la masse de contact est située entre les tubes. Un élément d'un tel appareil est schématisé fig. 69. Les doubles tubes d'échange de chaleur passent à travers le lit catalytique *1* supporté par la grille *2*. Le gaz arrivant dans la caisse de catalyse traverse les tubes intérieurs *3* avant de pénétrer dans l'espace annulaire *5* entre les tubes intérieurs et extérieurs *4*. Il y est porté au point de réaction en refroidissant la masse de contact et puis entre dans la couche de catalyseur.

La figure 70 montre l'allure de la variation du taux de transformation dans une caisse de catalyse tubulaire.

Au cours de ces dernières années, on remplace de plus en plus souvent les appareils à lit filtrant de catalyseur par des *appareils à lit fluidisé*. L'emploi du catalyseur en lit fluidisé permet d'éviter les défauts essentiels des appareils à lit filtrant, surtout pour ce qui concerne l'échange de chaleur, la construction des caisses de catalyse s'en trouvant notablement simplifiée. Les catalyseurs utilisés dans les appareils à lit fluidisé ont des grains fins, le diamètre des particules étant compris entre 0,05 et 3 mm. Le régime de ces réacteurs cata-

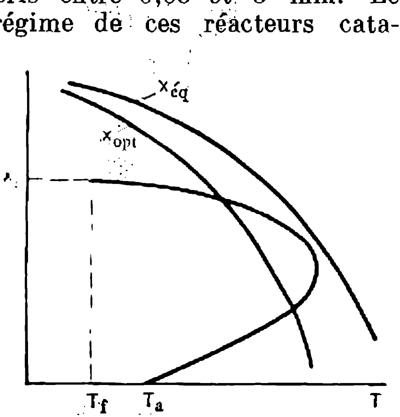


Fig. 70. Variation du taux de transformation pour la réaction exothermique dans une caisse de catalyse tubulaire :

$x_{éq}$ — courbe d'équilibre ; x_{opt} — courbe optimale ; x_g — rendement global ; T_a — température d'amorçage du catalyseur ; T_f — température finale

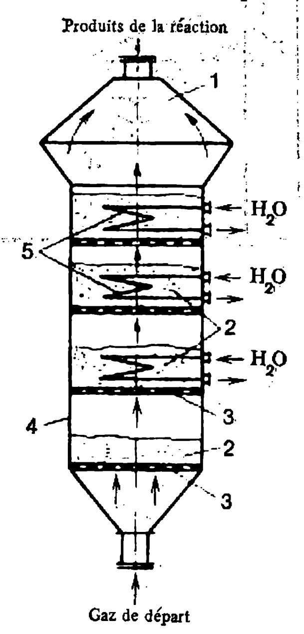


Fig. 71. Caisse de catalyse à plusieurs lits fluidisés de catalyseur :

1 — dépoussiéreur ; *2* — lit fluidisé ; *3* — grille de distribution de gaz ; *4* — corps de l'appareil ; *5* — réfrigérants à eau (échangeurs de chaleur)

lytiques est isotherme. La figure 71 présente le schéma de base d'une caisse de catalyse à lit fluidisé. Les appareils de ce type possèdent plusieurs grilles de distribution de gaz *3*. Le mélange réactionnel gazeux passe de bas en haut, en formant au-dessus de chaque plateau un lit fluidisé de catalyseur *2*. Les produits de réaction sortent de la partie supérieure élargie *1* de l'appareil. Cette partie est conçue de façon à minimiser les pertes de catalyseur, car les particules entraînées quittent le mélange gazeux dont la vitesse d'écoulement se trouve brusquement diminuée. L'échange de chaleur s'effectue à l'aide des échangeurs *5* incorporés à chaque lit. Ce mode d'échange de chaleur permet, par choix judicieux de la surface d'échange de chaleur pour chaque lit de catalyse, de rapprocher au maximum le régime thermique du procédé de la courbe de température optimale. On le doit à la bonne conductibilité thermique du lit suspendu de particules solides et à l'égalisation rapide des températures dans la totalité du volume de la masse de contact.

Fig. 72. Variation du taux de transformation dans une caisse de catalyse à quatre plateaux fonctionnant par fluidisation: $x_{éq}$ — courbe d'équilibre; x_{opt} — courbe optimale; *a*, *b*, *c* et *d* — lignes de régulation thermique par l'intermédiaire des échangeurs de chaleur; *I*, *II*, *III*, *IV* — isothermes de transformation pour les plateaux correspondants

La variation du taux de transformation pour une caisse de catalyse à lit fluidisé avec quatre plateaux est présentée fig. 72. La concentration s'égalisant rapidement à l'intérieur du lit, tout le processus se déroule à proximité des points x_1, x_2, x_3 et x_4, c'est-à-dire au voisinage de la courbe optimale x_{opt}. Les lignes *a*, *b*, *c* et *d* correspondent au réglage de la température, à l'aide des échangeurs de chaleur, dans le premier, le deuxième, le troisième et le quatrième lit. Les isothermes *I*, *II*, *III* et *IV* répondent à la transformation chimique dans chaque lit de catalyse.

Le réglage automatique du régime thermique dans les appareils à lit fluidisé est facile à réaliser grâce aux conditions isothermes qui existent dans chaque lit. Un avantage important du lit fluidisé consiste en ce que le catalyseur y est activé par suite de la diminution de la taille des particules dont la surface active interne est ainsi mieux utilisée. On se sert largement d'appareils de ce type dans le craquage des produits pétroliers. Dans ce procédé, le catalyseur perd vite son activité, car une couche de carbone se dépose à la surface des grains. Grâce à la fluidité du lit suspendu, on peut assurer une évacuation continue du catalyseur vers le régénérateur où le carbone est brûlé, le catalyseur ainsi régénéré retournant dans la caisse de catalyse.

6.6. Nouveaux procédés chimiques dans l'industrie

L'intensification et le perfectionnement des procédés chimiques sont possibles par emploi de nouvelles méthodes qui n'ont pas encore dépassé le stade expérimental. Les procédés photo, radio et biochimiques ressemblent aux procédés catalytiques quant au mécanisme d'accélération des réactions chimiques qui empruntent un autre chemin en présence des facteurs correspondants. Ces facteurs sont les radiations lumineuses (processus photochimiques), les radiations ionisantes de haute énergie (processus radiochimiques) ou les catalyseurs biochimiques, les enzymes des microorganismes.

Les *réactions photochimiques* (*photocatalytiques*) existent dans la nature et sont utilisées depuis assez longtemps par l'industrie. On donne le nom de photochimiques aux réactions amorcées et accélérées par l'action de la lumière. Leur mécanisme élémentaire consiste en activation des molécules par absorption de photons. La plupart des réactions photochimiques industrielles suivent un mécanisme en chaîne: les molécules ayant absorbé un photon se dissocient, les atomes ou les groupes d'atomes activés amorçant des réactions secondaires. Ce mécanisme est celui de l'halogénation des hydrocarbures et d'autres substances, de la synthèse du polystyrolène, de la sulfochloruration des paraffines, etc. La photosynthèse naturelle exige une amenée continuelle d'énergie lumineuse. La synthèse des glucides à partir du dioxyde de carbone atmosphérique se produit sous l'effet de la lumière solaire absorbée par la chlorophylle, pigment des plantes vertes, qui est un analogue de l'hémoglobine du sang. Lors des réactions photocatalytiques les photons sont absorbés non pas par les réactifs, mais par les catalyseurs qui accélèrent la réaction chimique: l'accélération de la réaction résulte de l'effet global du catalyseur et de l'énergie lumineuse.

Les *processus radiochimiques* sont dus à l'effet des radiations ionisantes d'énergie élevée: rayonnements électromagnétiques (rayons X, rayons γ) et particules chargées de haute énergie (électrons accélérés, particules α et β, neutrons). Les espèces réagissantes étant irradiées, il y a d'abord une collision entre les particules chargées et les molécules en réaction qui conduit à la formation de molécules activées instables qui se dissocient en atomes ou agissent sur les molécules non excitées, en formant des ions et des radicaux libres. Ces derniers, en agissant les uns sur les autres ou sur les molécules non transformées, donnent les produits finis. Les processus radiochimiques sont très rapides, car l'énergie d'activation y est très basse par rapport aux réactions des molécules non activées. La barrière énergétique des réactions radiochimiques est peu élevée, de l'ordre de 20 à 40 kJ/mol, ces processus sont donc réalisables à une température relativement basse.

On commence à introduire les procédés radiochimiques dans l'industrie. Il s'agit avant tout de nombreuses réactions de synthèse

organique: halogénation, sulfonation, oxydation, fixation sur la double liaison. Les méthodes par radioactivation présentent une grande importance dans la fabrication des composés macromoléculaires, surtout là où il faut améliorer la résistance mécanique et la stabilité thermique des polymères par « réticulation » des macromolécules. On a réalisé un procédé de radiovulcanisation de caoutchouc. On a mis au point des procédés radiochimiques pour fabriquer des produits résistants et thermostables en matières polymères: films, tuyaux, gaines de câble.

L'utilisation des *procédés biochimiques* dans la technologie chimique est particulièrement prometteuse. Les biocatalyseurs hautement actifs de la nature vivante—enzymes et hormones — interviennent dans les réactions biochimiques et catalytiques les plus diverses. Elles se produisent dans les conditions ambiantes (à température et à pression ordinaires) avec un bon rendement.

Les possibilités des procédés biochimiques à l'échelle industrielle sont pratiquement illimitées. Leur intérêt est particulièrement grand du point de vue du problème global qui consiste à subvenir aux besoins vitaux de l'humanité, particulièrement en ce qui concerne l'obtention de la nourriture artificielle, en premier lieu des protéines, à l'aide de microorganismes. Aujourd'hui, une nouvelle branche industrielle, la microbiologie technique, étudie les procédés biochimiques de fabrication des aliments les plus divers. On a déjà réalisé des procédés de synthèse microbiologique où des enzymes servent de catalyseurs et où leur action catalytique se manifeste à la température ordinaire (ambiante). Les matières premières de ces synthèses sont des produits issus du pétrole: paraffines, alcools et acides organiques.

On sait que l'humanité manque aujourd'hui de protéines. Mais les matières protéiques qu'on tire actuellement par procédés biochimiques des produits pétroliers ne sont utilisables qu'en qualité de suppléments dont on additionne les aliments du bétail. En perspective, on pourra fournir des protéines tirées des produits pétroliers par synthèse biochimique à toute l'humanité (cf. le *Chapitre premier*). Certains procédés biochimiques sont depuis longtemps déjà appliqués dans l'industrie: synthèse biologique des levures protéiques alimentaires, différentes fermentations conduisant à alcools et acides, traitement biologique des eaux d'égout, etc.

CHAPITRE 7

PROBLÈMES ÉCOLOGIQUES DE LA TECHNOLOGIE CHIMIQUE

7.1. Principales directions de la protection de la biosphère contre les rejets industriels

La protection de la biosphère contre la pollution par les rejets de toutes sortes est un grand problème de notre temps (cf. le *Chapitre premier*). Le nombre de substances d'origine chimique qui polluent la biosphère croît sans cesse. Ces substances sont rejetées dans l'air par les centrales électriques, les usines chimiques et les transports, sont déversées dans les eaux naturelles par différentes usines, pénètrent dans le sol avec les engrais chimiques et les pesticides. L'influence incontrôlée des hommes sur les processus globaux dans l'atmosphère et dans les océans peut provoquer une modification catastrophique de la biosphère entière. La nécessité urgente d'étudier de façon approfondie les problèmes écologiques et de trouver les voies optimales du progrès technique qui épargneraient l'environnement est une évidence.

Chaque année, on rejette dans l'eau et à la surface terrestre (sans tenir compte de l'atmosphère) près de 500 millions de tonnes de déchets industriels, agricoles et ménagers qui renferment beaucoup de substances toxiques.

L'atmosphère reçoit des milliards de tonnes de différentes substances qui nuisent aux hommes, aux plantes, aux animaux, aux microorganismes utiles. Une pollution toujours croissante de l'atmosphère est particulièrement caractéristique des pays industriellement développés. Dans ces pays et, notamment, en U.R.S.S., la plus grande quantité de substances polluantes dans les rejets gazeux est le fait des centrales thermoélectriques. La quantité de rejets croît rapidement à cause de ce que beaucoup de centrales électriques ont commencé à utiliser le charbon à la place du pétrole ou du gaz. Les rejets industriels dans l'atmosphère causent un grand dommage économique à l'économie nationale.

Bien que les usines et les fabriques (y compris chimiques) rejettent vers l'atmosphère moins de déchets que les entreprises énergétiques et le transport, la gamme des polluants y est beaucoup plus riche et leur toxicité plus élevée. Le dioxyde de soufre est un des altérogènes les plus dangereux de l'atmosphère: il est nocif pour tout ce qui vit et très corrosif. Selon les données du Deuxième Congrès international de la lutte contre la pollution atmosphérique

(décembre 1970), encore en 1964 la quantité de dioxyde de soufre rejetée dans l'atmosphère était évaluée à 146 millions de tonnes: 3,2 fois plus que la consommation totale de SO_2 pour la fabrication de l'acide sulfurique à cette époque. La récupération du dioxyde de soufre perdu avec les gaz de rebut présente un immense intérêt sanitaire et peut en même temps combler avec excès le déficit mondial en soufre. La plus grande difficulté y est la très faible concentration du dioxyde de soufre dans les gaz rejetés dans l'atmosphère: 0,1 à 3 % de SO_2.

La pollution et l'empoisonnement des bassins par les eaux résiduaires de l'industrie et de l'agriculture, par les déchets ménagers, par les pétroliers sont aussi alarmants que la pollution de l'air atmosphérique. Dans beaucoup de pays développés, on manque d'eau douce et potable non seulement à cause de la pollution des rivières et des lacs, mais aussi parce que l'industrie consomme d'immenses quantités d'eau. Aujourd'hui, près de 40 % de la réserve mondiale d'eau douce est consommée par l'industrie. Dans l'avenir, si aucune mesure spéciale n'est prise, les pertes irréparables d'eau douce dépasseront le niveau de sa reproduction naturelle.

Les entreprises industrielles déversent dans les bassins d'énormes quantités d'eaux résiduaires dont la plus grande partie proviennent des usines de l'industrie de pâtes et papiers, de l'industrie chimique et de l'industrie pétrochimique. Ainsi, si la pollution atmosphérique est tout d'abord la faute de l'industrie énergétique et du transport automobile, l'industrie chimique et les secteurs connexes utilisant des procédés chimiques sont en premier lieu responsables de la pollution des eaux.

Une autre source de pollution de l'eau est l'agriculture qui, mal conduite, gaspille des engrais et des pesticides qui polluent les rivières et les lacs. Le nombre de composés chimiques pénétrant dans les eaux naturelles avec les déchets industriels s'approche d'un million et chaque année des dizaines de milliers de nouvelles substances s'y ajoutent. Par suite d'une large application de pesticides mal décomposables, tels que le DDT, de préparations à base de mercure et de plomb, et de la pénétration de ces substances dans les bassins, les substances toxiques s'accumulent dans les plantes et dans l'organisme des animaux, alors que les parasites des champs savent s'adapter aux poisons. Aujourd'hui, partout dans le monde, on considère que l'application des pesticides n'est admissible que sous un contrôle rigoureux et par des spécialistes hautement qualifiés.

Le développement de l'industrie et la croissance de la consommation par la population toujours plus nombreuse de notre planète conduisent à la pollution de la surface terrestre (de la lithosphère) par les déchets solides. Les crassiers et les terrils, les boues de l'épuration de gaz humide, la poussière et la suie des rejets gazeux, les déchets ménagers et les voiries privent le sol de son couvert végétal, créent des espaces morts.

Les hygiénistes soviétiques ont été les premiers à mettre au point et à appliquer des normes relatives aux concentrations maximales admissibles (CMA) des produits chimiques dans l'air, dans l'eau et dans le sol. Il s'agit de la concentration qui ne produit sur l'homme aucun effet nocif direct ou indirect, n'altère pas sa capacité de travail, son état général et son humeur. Il existe aujourd'hui en U.R.S.S. plus de 160 normes portant sur les concentrations maximales admissibles de diverses substances dans l'atmosphère et près de 500 normes pour les polluants de l'eau. On peut trouver des tables détaillées de concentrations maximales admissibles pour les produits chimiques dans l'air atmosphérique, dans celui des locaux industriels et dans l'eau des bassins de toutes sortes dans différents ouvrages de référence. Les normes soviétiques sont les plus rigoureuses du monde.

Les chercheurs soviétiques ont mis au point les méthodes d'estimation de la pollution de l'environnement. Ainsi, le coefficient de pollution du milieu A_p est déduit du rapport

$$A_p = S_p/m \qquad (7.1)$$

où S_p est la somme des pollutions du milieu ambiant;
m le nombre de produits polluants.

Il existe plusieurs directions principales de la protection de la biosphère contre les rejets industriels: 1° création de complexes industriels ou d'entreprises isolées utilisant la totalité de la matière première consommée et des procédés à recyclage par une transformation radicale de la technologie; 2° réduction du volume d'eaux résiduaires industrielles par création de fabrications « sèches » ne déversant rien dans les bassins naturels; 3° toutes sortes de mesures visant à réduire la pollution de la biosphère par les rejets gazeux provenant de la combustion; 4° mise au point des techniques d'utilisation et de détoxication des résidus industriels dans les entreprises en marche.

La *création des productions sans déchets ou à quantité réduite de déchets, fonctionnant en circuit fermé*, est la méthode la plus radicale de la protection de la nature qui conduit à une réduction substantielle et, en perspective, à l'élimination complète des rejets industriels. Aujourd'hui, ces rejets ne sont pas quelque chose d'absolument inévitable, ils ne résultent que d'une organisation imparfaite de la fabrication entière ou de quelques-uns de ses chaînons. Les futures usines ne rejetteront rien vers l'extérieur grâce à l'utilisation complète de tous les constituants de la matière première, à la mise en commun de plusieurs entreprises, à un changement radical de technologie avec création de nouveaux procédés et schémas de fabrication (dont les schémas fermés) et à l'emploi de régimes technologiques optimaux répondant au rendement maximal en produit intéressant.

Des systèmes cycliques sans déchets avec une utilisation pratiquement totale des réactifs de départ existent déjà, parfois depuis

de longues années, dans l'industrie chimique. Ce sont, avant tout, les procédés catalytiques en phase gazeuse à faible rendement par cycle : synthèse de l'ammoniac (v. le *Chapitre 9*), synthèse du méthanol et de l'éthanol (v. le *Chapitre 12*) et autres. Ainsi, lorsque l'ammoniac est synthétisé suivant la réaction exothermique réversible

$$N_2+3H_2=2NH_3-\Delta H$$

le taux de transformation réel ne dépasse pas 14 à 20 %. L'utilisation complète des réactifs de départ et l'absence de déchets sont dues

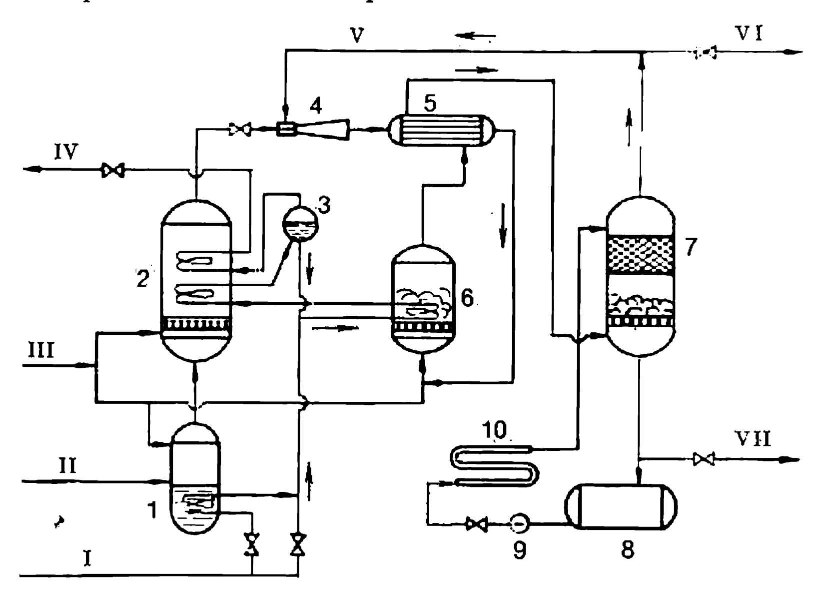


Fig. 73. Schéma énergotechnologique à recyclage pour la fabrication de l'acide sulfurique :

1 — vaporisation de soufre ; *2* — four à brûler les vapeurs de soufre ; *3* — séparateur de vapeur ; *4* — injecteur ; *5* — échangeur de chaleur ; *6* — caisse de catalyse ; *7* — absorbeur de trioxyde de soufre ; *8* — collecteur d'acide sulfurique ; *9* — pompe à acide ; *10* — réfrigérant ; *I* — condensat d'eau ; *II* — soufre liquide pompé ; *III* — air ou oxygène industriel ; *IV* — vapeur surchauffée vers le consommateur ; *V* — gaz recyclé ; *VI* — gaz vers le second étage sanitaire de contact et d'absorption ; *VII* — acide sulfurique produit.

à un recyclage répété du mélange azote-hydrogène n'ayant pas réagi qui retourne dans le réacteur catalytique après la condensation de l'ammoniac : c'est un schéma technologique fermé (à recyclage).

On s'applique également à supprimer les déchets dans les productions qui ont toujours été réalisées suivant un schéma à équicourant, telle la fabrication de l'acide sulfurique (cf. le *Chapitre 10*). Pour protéger l'atmosphère contre les rejets sulfurés, on peut soit effectuer les procédés principaux (oxydation de SO_2 en SO_3 et absorption de SO_3) en plusieurs étapes, soit organiser une boucle de la fabrication fermée. La figure 73 présente le schéma énergotechnologique fermé de la fabrication de l'acide sulfurique à partir du soufre,

conduite sous pression et avec une concentration élevée de SO_2 dans le gaz de départ. La vapeur de soufre est oxydée en SO_2 dans le vaporisateur (en partie) et puis dans le four à chambre (complètement). Le dioxyde de soufre sortant du four est envoyé dans la caisse de catalyse avec le gaz de recyclage à l'aide d'un injecteur. Dans la caisse de catalyse à lit fluidisé de catalyseur au vanadium, SO_2 s'oxyde en SO_3. Le mélange gazeux traverse l'échangeur de chaleur et l'absorbeur où le trioxyde de soufre est absorbé par de l'acide sulfurique concentré en formant à son tour de l'acide sulfurique, alors que le gaz qui renferme SO_2 n'ayant pas réagi est renvoyé dans la caisse de catalyse pour y être oxydé. Les principaux appareils du schéma — le four à brûler le soufre et la caisse de catalyse — réunissent les fonctions d'un réacteur chimique et d'une chaudière de récupération. Cela fait que l'énergie thermique des réactions chimiques sert à produire de la vapeur d'eau surchauffée, alors que l'excès de chaleur est évacué de la zone réactionnelle.

Le principe d'utilisation totale de tous les constituants de la matière première et de mise en commun d'entreprises (cf. le *Chapitre 2*) présente de grands avantages économiques : il permet d'élargir les ressources de matières premières, d'élever le rendement de travail et de réduire les prix de revient. La réunion de plusieurs productions différentes en un ensemble unique facilite le traitement des gaz de rebut et des eaux résiduaires, permet de créer des procédés à recyclage avec une valorisation complète des résidus et de la chaleur. L'exemple classique d'une technologie sans déchets, possible grâce à l'utilisation complète de la matière première et à la réunion de plusieurs productions différentes, est fourni par la transformation des néphélines de la presqu'île de Kola (v. le *Chapitre 2*, fig. 8). Lors de la transformation de la néphéline $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ en alumine Al_2O_3 (dont on extrait l'aluminium), on en tire également du carbonate de sodium, de la potasse et du ciment. Les résidus sont pratiquement absents. La néphéline est traitée dans les alumineries qui réunissent une usine chimique, une usine métallurgique et une cimenterie.

La valorisation complète énergétique et technologique des combustibles solides pauvres peut permettre de réduire d'une façon spectaculaire la pollution de l'atmosphère par les rejets des centrales thermoélectriques qui renferment cendres, SO_2 et autres impuretés nuisibles. Un tel traitement des combustibles laissant peu de déchets est réalisé dans la méthode énergotechnologique d'utilisation des schistes baltiques par leur traitement thermique à support de chaleur solide (cendre). Dans ce procédé, le soufre est lié à 90 % en $MgSO_4$ et $CaSO_4$ par la cendre qui contient MgO et CaO. Les centrales électriques reçoivent comme combustible un gaz à haut pouvoir calorifique, pratiquement débarrassé du soufre, et un goudron de schiste renfermant également peu de soufre et de cendres. Les cendres résiduaires issues du traitement des schistes peuvent servir à fabri-

quer des matériaux de construction et à améliorer le pH des sols (l'agriculture a annuellement besoin de dizaines de millions de tonnes de ces substances). En soumettant le gaz et le goudron de schiste à un traitement chimique préalable, avant de les brûler dans les centrales électriques, on peut en tirer encore beaucoup de produits précieux : soufre, hyposulfite, benzène, toluène, xylènes, phénols, agents de flottation, huiles d'imprégnation, mastics, coke à électrodes.

On possède déjà une certaine expérience d'étude de grands ensembles industriels fonctionnant sans déchets, où les intérêts de l'industrie et du milieu ambiant sont harmonieusement réunis.

La *réduction ou la suppression complète des effluents liquides industriels et une réduction considérable de la consommation d'eau douce* est la deuxième orientation importante de la protection de la biosphère. On résout ce problème en créant des productions « sèches » sans déchets liquides et en introduisant partout dans l'industrie la réutilisation de l'eau. On diminue également la consommation industrielle d'eau en perfectionnant les technologies et en remplaçant le refroidissement à eau par celui à air. Un circuit d'eau fermé, pratiquement sans effluents et sans consommation d'eau fraîche, est le meilleur procédé pour protéger las bassins naturels contre la pollution et l'épuisement. Le principe de tous les schémas d'épuration et de réutilisation des eaux résiduaires est à peu près le même, les différences ne concernent que les types des installations d'épuration utilisées et l'ordre de leur disposition suivant la nature des eaux résiduaires. Ce principe se ramène à ceci : a) dans tous les systèmes on prévoit le recyclage des eaux résiduaires pour les ateliers consommant le plus d'eau, avec des installations d'épuration locales à une étape déterminée du recyclage ; b) on n'envoie dans la canalisation de l'usine que les eaux résiduaires qu'on ne peut réutiliser dans l'atelier concerné pour des raisons techniques ou économiques, mais qu'on peut traiter dans l'installation d'épuration de l'usine ; c) toutes les eaux résiduaires sont séparées en courants isolés : eaux ménagères, eaux riches en organiques, eaux fortement minéralisées, eaux faiblement minéralisées et eaux d'orages.

Les eaux ménagères et riches en organiques sont traitées ensemble dans les installations de traitement biologique. Les eaux faiblement minéralisées sont soumises à un traitement physico-chimique. Les eaux à forte minéralisation passent par le même traitement, puis par la dessalaison thermique. Le distillat des installations de dessalaison est utilisé dans les centrales d'énergie électrique et thermique et la saumure comme la matière première de l'électrolyse (ou bien on l'enfouit). Les eaux chargées de substances particulièrement toxiques ou de composés non biodégradables (tels les agents tensioactifs « biologiquement durs ») ou encore les eaux recyclées qui doivent avoir une composition strictement déterminée (flottation, procédés électrochimiques) sont soumises à des traitements locaux fins adaptés à la nature de l'eau usée concernée. A ces fins, on a mis au point

de nouvelles méthodes de traitement des eaux résiduaires : radiatives, photochimiques, par osmose inverse, par ozonation, etc. Mais la meilleure méthode de neutraliser une eau résiduaire locale renfermant des substances particulièrement toxiques et difficilement dégradables consiste à supprimer un tel effluent ou à le réduire au minimum par des moyens purement technologiques.

Une voie importante pour réduire considérablement la consommation d'eau naturelle et pour diminuer la charge pesant sur les circuits d'eau industriels est le remplacement du refroidissement à eau par celui à air. Aujourd'hui, on applique de plus en plus souvent des appareils refroidis à air, notamment pour refroidir les effluents chauds dans les circuits d'eau fermés. Le refroidissement à air est très largement utilisé dans les raffineries.

La *séparation des dérivés sulfurés et des autres substances toxiques dans les combustibles brûlés par les installations énergétiques et le transport automobile* est aussi une voie particulière de la protection de la biosphère. Une mesure importante pour réduire les rejets de dioxyde de soufre et d'autres composés toxiques consiste à diminuer la teneur en ces substances des combustibles de départ, liquides ou solides. Certains produits pétroliers sont particulièrement riches en soufre ; il y a des fuels pour chaudière où le taux du soufre atteint 6 %. Le meilleur procédé de désulfuration des produits pétroliers est leur hydrogénation catalytique avec formation du sulfure d'hydrogène. Les produits soumis à l'hydrodésulfuration sont en même temps saturés en hydrogène. Parallèlement, on les débarrasse de l'azote et de l'oxygène sous forme de NH_3 et H_2O, ces composés étant, ainsi que H_2S, facilement élués du combustible. Cela permet d'exclure la formation du dioxyde de soufre et de l'oxyde d'azote dans les gaz d'échappement lorsqu'on brûle les fractions lourdes des pétroles à forte teneur en soufre.

La diminution de la teneur en soufre des combustibles solides est tout d'abord assurée par leur enrichissement (cf. le *Chapitre 2*) : séparation le plus complète possible des impuretés minérales renfermant du soufre.

Une méthode prometteuse de la protection de l'environnement contre les rejets nocifs des centrales électriques consiste à organiser des systèmes d'utilisation complète énergétique et technologique des combustibles pauvres, à forte teneur en cendres et en soufre. Ces systèmes utilisent les procédés de traitement thermique à hautes températures permettant d'obtenir à partir d'un combustible solide pauvre un bon combustible solide, liquide et gazeux, des matières premières pour matériaux de construction, des matériaux utilisables en agriculture.

La suppression de la pollution de la biosphère par les centrales électriques, les transports, les systèmes de chauffage ne sera possible que quand on passera à tout autres combustibles dont la combustion ne conduit pas à des substances toxiques : méthanol, hydrogène, etc.

Ecologiquement, l'hydrogène est le combustible parfait de l'avenir: il ne dégage en brûlant que de la vapeur d'eau.

L'étude des méthodes de valorisation et de détoxication des déchets des entreprises en marche est le procédé le plus répandu de réduction des rejets industriels. De nombreux organismes de recherches et d'études et pratiquement toutes les usines qui ont des rejets nuisibles élaborent des mesures visant à réduire les déchets et à épurer les effluents. Afin de réduire la quantité de déchets dans les entreprises en marche, on pratique souvent une valorisation totale ou partielle des déchets par leur transformation chimique. Parfois, on les détruit. Dans certains cas, on les soumet à un traitement biologique imitant les conditions naturelles. Il existe un bon nombre de procédés de valorisation des déchets des différentes usines. Ainsi, les usines produisant l'acide phosphorique et les engrais phosphorés accumulent des quantités importantes de phosphogypse: gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, renfermant une certaine quantité d'acide phosphorique. Le stockage du phosphogypse coûte bien cher, sans parler des terres occupées par ces déblais. Actuellement, on met au point des procédés de transformation du phosphogypse en ciment ou en chaux avec obtention simultanée d'acide sulfurique. On a proposé une méthode de préparation d'un engrais complexe par décomposition du phosphogypse par le carbonate d'ammonium ou une solution aqueuse d'ammoniac, ce qui donne du sulfate d'ammonium, converti ensuite par le chlorure de potassium en sulfate double de potassium et d'ammonium.

Le procédé Solvay qui prédomine dans la production mondiale du carbonate de sodium donne une quantité énorme de résidus liquides: un liquide renfermant du chlorure de calcium, des sels de sodium et d'ammonium. L'avenir du procédé à l'ammoniac dépend de la possibilité de récupérer ce liquide de rebut qui s'accumule autour des soudières en formant des espaces morts (« mers blanches ») et en pénétrant dans les bassins naturels. Les inconvénients écologiques du procédé Solvay vont de pair avec son faible taux d'utilisation de la matière de base qui est le chlorure de sodium: le sodium n'est utilisé qu'à 70 %, alors que la totalité du chlore se retrouve dans les déblais. On a défini quelques directions pour récupérer en partie ce résidu liquide. Le meilleur procédé consiste à le transformer en chlorure de calcium, chlorure d'ammonium et sel de cuisine. Certaines soudières possèdent des ateliers qui fabriquent ces produits.

En plus des mesures technologiques de récupération et de réduction des rejets, les entreprises en marche ont recours à d'autres méthodes: enfouissement des déblais, leur destruction par combustion, leur traitement thermochimique et, enfin, la méthode biologique de traitement des déchets qui consiste à leur donner une forme qui est soit accessible à l'action des microorganismes, soit autodégradable ou complètement oxydable: ces substances sont alors inclues dans le cycle naturel général. L'enfouissement — stockage durable des résidus industriels solides ou liquides dans les creux de la lithosphère

(trous de forage, mines délaissées, etc.) — outre la pollution du sol présente le danger de pénétration de substances toxiques dans les eaux souterraines. Malheureusement, ce procédé est encore assez fréquent dans les entreprises en marche.

Les résidus industriels solides et liquides sont souvent brûlés et soumis au traitement thermochimique. On le fait à l'échelle des villes et des grands ensembles industriels, la chaleur dégagée étant utilisée pour le chauffage ou pour produire de l'énergie électrique.

Les *divers procédés d'épuration des gaz de rebut et des eaux résiduaires* sont le moyen traditionnel, le plus utilisé à présent, de protéger le milieu environnant. Les méthodes de traitement et les appareils utilisés seront considérés dans les paragraphes suivants de ce chapitre.

Tout ce que l'on vient de dire conduit à la conclusion que la seule résolution radicale du problème de la poursuite de l'activité industrielle de l'homme sans que l'équilibre naturel soit rompu consiste à créer des productions sans déchets ou laissant peu de déchets, fonctionnant en circuit fermé sans consommer de l'eau fraîche. Toutes les autres directions sont à considérer soit comme mesures temporaires, transitoires, soit comme un élément de la technologie sans déchets dans le cadre d'une usine ou d'un complexe industriel. La technologie sans déchets n'est pas seulement l'unique moyen sûr de protéger la biosphère, elle fournit de grands avantages économiques dus, notamment, à une meilleure efficacité des investissements, à des frais moins élevés relatifs aux ouvrages d'épuration, à la diminution ou à l'absence totale des dégats économiques secondaires provenant de l'effet des produits polluants.

7.2. Traitement des gaz de rebut industriels

Ces dernières années, l'approche du problème de l'épuration des rejets industriels s'est considérablement modifiée. Auparavant, on considérait l'épuration comme le principal moyen de diminuer le taux des substances toxiques dans les gaz d'échappement avant de les disperser dans l'atmosphère ou dans les eaux usées industrielles avant de les envoyer dans les bassins naturels. Aujourd'hui, l'épuration des gaz d'échappement et des eaux résiduaires est un élément nécessaire de la réalisation d'une production sans déchets, conduite sous forme d'un circuit fermé.

Il existe deux groupes d'impuretés nocives dans les rejets gazeux industriels : a) particules en suspension (aérosols) de substances solides (poussière, fumée) ou liquides (brouillard) ; b) substances gazeuses ou vapeur. Les aérosols sont constitués de particules solides suspendues d'origine inorganique ou organique, ainsi que de particules liquides en suspension (brouillard). La poussière est un système dispersé peu stable qui renferme plus de grosses particules que les fumées et les brouillards. Dans les poussières, le nombre de particules par centimètre cube est petit devant celui qui caractérise une fumée

ou un brouillard. La poussière non organique est présente dans les gaz des exploitations minières ou de la transformation des minerais, des métaux, des sels minéraux, des matériaux de construction, des carbures et des autres matières inorganiques. La poussière industrielle d'origine organique est, par exemple, celle de charbon, de bois, de tourbe, de schiste ou de la suie, etc. On donne le nom de fumées aux systèmes aérodispersés à sédimentation lente sous l'action de la gravité. Les fumées résultent de la combustion des matières combustibles ou de leur transformation destructive ou proviennent de certaines réactions chimiques: réaction entre l'ammoniac et le chlorure d'hydrogène, oxydation des vapeurs métalliques dans l'arc électrique. La taille des particules des fumées est de loin inférieure à celle des particules formant les poussières et les brouillards. Elle est comprise entre 5 μ et moins de 0,1 μ. Les brouillards se composent de gouttes de liquides formées par condensation de vapeurs ou par pulvérisation de liquides. Dans l'industrie, les brouillards sont surtout formés d'acides: sulfurique, phosphorique, etc. Le second groupe — les substances gazeuses et les vapeurs contenues dans les rejets gazeux industriels — est beaucoup plus nombreux. On y trouve acides, halogènes et dérivés halogénés, oxydes gazeux, aldéhydes, cétones, alcools, hydrocarbures, amines, composés nitrés, vapeurs métalliques, pyridines, mercaptans et beaucoup d'autres résidus industriels gazeux.

Tableau 2

Concentrations maximales admissibles de quelques substances toxiques dans l'air atmosphérique

Substance	Concentration maximale admissible, mg/m^3		
	en une seule fois	moyenne journalière	dans les locaux industriels
Acétone	0,35	0,35	200,0
Aldéhyde acétique	0,1	0,1	5,0
Aldéhyde formique	0,035	0,012	0,15
Ammoniac	0,2	0,2	20
Benzène	1,5	0,8	5,0
Dioxyde de soufre SO_2	0,03	0,005	10
Gammexane	0,03	0,03	0,1
Hydrogène chloré	0,2	0,2	50
Hydrogène fluoré	0,05	0,005	0,5
Hydrogène sulfuré	0,008	0,008	10
Mercure (vapeur)	0,0003	0,0003	0,01
Méthanol	1,0	0,5	5,0
Oxyde de carbone (II)	3,0	1,0	20,0
Oxydes d'azote (exprimés en N_2O_5)	0,085	0,085	5,0
Phénol	0,01	0,01	50
Sulfure de carbone	0,03	0,005	10
Tétrachlorure de carbone	4,0	2,0	20
Xylènes	0,2	0,2	50

Aujourd'hui, lorsque la technologie sans déchets n'est qu'en devenir et qu'il n'existe pas encore d'entreprises absolument « pures », fonctionnant sans déchets, le but principal de l'épuration des gaz consiste à réduire les taux des impuretés toxiques dans les gaz de rebut pour les rendre conformes aux normes sanitaires qui définissent les concentrations maximales admissibles. Certaines de ces concentrations pour l'air atmosphérique figurent dans le *Tableau 2.*

S'il est impossible d'obtenir la CMA par épuration, on recourt parfois à une dilution multiple des substances toxiques ou on rejette les gaz à travers de hautes cheminées afin de disperser les produits toxiques dans l'atmosphère haute. La définition théorique de la concentration des impuretés dans les couches atmosphériques inférieures en fonction de la hauteur de la cheminée et d'autres facteurs, liée aux lois de la diffusion turbulente dans l'atmosphère, est encore au stade d'étude. En attendant, on détermine la hauteur de la cheminée assurant la CMA des substances toxiques dans l'atmosphère basse, au niveau de la respiration, à l'aide de formules approchées telles que

$$\mathrm{RMA} = \frac{\mathrm{CMA}\, H^2 \sqrt[3]{v \Delta t}}{AFm} \tag{7.3}$$

où RMA est le rejet maximal admissible des substances toxiques dans l'atmosphère assurant une concentration de ces substances dans l'atmosphère basse qui ne dépasse pas leur CMA, en g/s;

H la hauteur de la cheminée, en m;

v le volume du rejet gazeux, en m^3/s;

Δt la différence de température entre le gaz sortant de la cheminée et l'air ambiant, en °C;

A le coefficient qui caractérise les conditions de la dispersion verticale et horizontale des substances toxiques dans l'air, en $s^{2/3} \cdot (°C)^{1/3}$ (ainsi, pour la région de l'Oural $A = 160$);

F le coefficient sans dimension qui caractérise la vitesse de sédimentation des substances toxiques dans l'atmosphère ($F = 1$ pour Cl_2, HCl, HF);

m le coefficient qui caractérise les conditions de la sortie du gaz du débouché de la cheminée.

On détermine le coefficient m graphiquement ou à l'aide de la formule approchée

$$m = \frac{1{,}5 \cdot 10^3 w_g^2 D_{ch}}{H^2 \Delta t} \tag{7.4}$$

w_g étant la vitesse moyenne du gaz sortant de la cheminée, m/s;

D_{ch} le diamètre de la cheminée, m.

La technique des « hautes cheminées » n'est qu'un palliatif: l'atmosphère n'est pas préservée, les substances polluantes sont seulement éloignées vers d'autres régions.

Les techniques d'épuration des gaz diffèrent suivant la nature des impuretés nocives à éliminer : on distingue l'élimination des aérosols de celle des substances gazeuses ou vapeurs. Tous les procédés de purification des gaz sont déterminés, en premier lieu, par les propriétés physico-chimiques des impuretés, leur état d'agrégation, degré de dispersion, composition chimique, etc. La diversité des composants nocifs des gaz de rebut engendre une grande variété des méthodes d'épuration, des réacteurs et des réactifs chimiques employés.

Captation des aérosols contenus dans les gaz. Les différentes méthodes d'épuration peuvent être classées, d'après leur principe de base, en épuration mécanique, épuration électrostatique et épuration par coagulation acoustique ou ultrasonore.

L'*épuration mécanique des gaz* peut se faire par voie humide ou à sec. Les techniques d'épuration à sec sont : 1° dépoussiérage par gravité ; 2° dépoussiérage par inertie et centrifuge ; 3° filtration. Dans la plupart des installations d'épuration industrielles, on combine plusieurs techniques de séparation d'aérosols, les différents types d'appareils étant très nombreux.

Le *dépoussiérage par gravité* a pour principe le dépôt des particules en suspension sous l'effet de la pesanteur, quand le gaz à traiter se déplace lentement sans changer de direction d'écoulement. Le procédé est effectué dans les conduits et les chambres de dépôt. Pour réduire la hauteur de dépôt des particules dans les chambres à poussières, on y prévoit une multitude de plateaux horizontaux distancés de 40-100 mm qui séparent le courant gazeux en jets plans. Le rendement de chambre $R = Sw_0$, S étant l'aire de la section horizontale de la chambre ou la surface totale des plateaux, en m^2 ; w_0 la vitesse de sédimentation, en m/s. Le dépoussiérage par gravité n'est applicable qu'aux grosses particules d'un diamètre supérieur à 50-100 μ, le taux d'épuration ne dépassant pas 40 à 50 %. La méthode n'est valable que pour une première épuration grossière.

Le *dépoussiérage par inertie* (*à chocs*) utilise la tendance des particules en suspension à suivre la direction initiale de leur mouvement lorsque la direction du courant gazeux a changé. Les appareils le plus souvent employés dans ce cas sont les dépoussiéreurs à jalousies. Les gaz sont dépoussiérés en traversant les fentes (jalousies) où la direction de leur mouvement change. La vitesse du gaz à l'entrée de l'appareil est de l'ordre de 10 à 15 m/s, la résistance hydraulique du dépoussiéreur est comprise entre 100 et 400 Pa (10 et 40 mm H_2O). Les appareils à jalousies ne captent pas les particules d'un diamètre inférieur à 20 μ. Le taux d'épuration, suivant le degré de dispersion des particules, varie entre 20 et 70 %. Ce procédé n'est applicable que lorsqu'on a besoin d'une épuration sommaire. Peu efficace, ce procédé présente encore un inconvénient : les jalousies sont vite usées ou bouchées.

Les *techniques centrifuges* sont fondées sur l'action de la force

centrifuge qui surgit lors de la rotation du courant gazeux à traiter dans le dépoussiéreur ou de la rotation de certains éléments de l'appareil. On utilise en guise de dépoussiéreurs centrifuges des cyclones de types différents: multicyclones, dépoussiéreurs rotatifs (rotoclones) et autres. L'industrie se sert habituellement de cyclones pour déposer les aérosols solides. Le courant gazeux est envoyé tangentiellement dans la section cylindrique du cyclone, décrit une hélice dirigée vers le fond de la section conique, puis s'élance vers la sortie en haut de l'appareil en traversant le cœur turbulent du courant le long de l'axe du cyclone. Les cyclones se caractérisent par un rendement élevé en gaz, leur construction simple et leur fiabilité. Le taux de dépoussiérage dépend de la taille des particules. Pour les cyclones puissants, tels que les multicyclones ($V_g >$ $> 20\,000$ m^3/h), ce taux atteint 90 % lorsque $d > 30$ μ. Pour les particules à $d = 5$ à 30 μ, le taux d'épuration ne dépasse pas 80 % et lorsque $d = 2$ à 5 μ, ce taux devient inférieur à 40 %. Le diamètre des particules que le cyclone capte à 50 % peut être déduit de la formule empirique

$$d = \sqrt{\frac{9\mu D_c}{2\pi N_{\text{rév}} w_g (\rho_p - \rho_g)}} \tag{7.5}$$

où μ est la viscosité du gaz, Pa·s;
D_c le diamètre de la tubulure de sortie du cyclone, m;
$N_{\text{rév}}$ le nombre effectif de révolutions du gaz dans le cyclone;
w_g la vitesse moyenne d'entrée du gaz, m/s;
ρ_p et ρ_g respectivement la densité des particules et du gaz, kg/m^3.

La résistance hydraulique des cyclones à grand rendement est de l'ordre de 1080 Pa. On applique fréquemment les cyclones pour une séparation grossière et moyenne des aérosols.

Un autre type de dépoussiéreur centrifuge est représenté par le rotoclone constitué d'un rotor et d'un ventilateur placé dans une enveloppe. En tournant, le ventilateur envoie la poussière dans une conduite qui débouche dans une trémie de réception de poussières.

Le principe de la *filtration* consiste à faire passer le gaz à épurer à travers des tissus filtrants (coton, laine, fibres chimiques, fibres de verre...) ou autres matériaux (céramique, métallocéramique, parois poreuses en plastiques, etc.). Le plus souvent, la filtration est effectuée à l'aide de matériaux fibreux spécialement destinés à cet usage: fibres de verre, laine ou coton mélangés à l'amiante, cellulose à amiante. Suivant la nature du matériau filtrant, il existe des filtres en toile (dont les filtres à manches), en fibre et en matériaux granulaires (céramique, métallocéramique, matières plastiques poreuses).

Les *filtres en toile* qui sont ordinairement des filtres à manches ne sont utilisables que lorsque la température du gaz à épurer ne dépasse pas 60-65 °C. Leur taux d'épuration est généralement compris

entre 85 et 99 % et dépend de la composition granulométrique des poussières et de leur concentration initiale. La résistance hydraulique d'un tel filtre ΔP est voisine de 1000 Pa. La consommation d'énergie est d'environ 1 kWh par 1000 m^3 de gaz. Le nettoyage continu du tissu se fait par des jets d'air à l'aide de dispositifs appropriés : tuyères disposées en face de chaque manche, anneaux de soufflage mobiles placés à l'extérieur, etc. Maintenant, on applique la commande automatique des filtres à manches, soufflés par des chocs d'air comprimé.

Les *filtres en fibre* qui possèdent des pores uniformément répartis entre des fibres fines sont très efficaces. Leur taux d'épuration $\eta =$ $= 99{,}5$ à 99,9 % pour la vitesse du gaz à filtrer égale à 0,15-1,0 m/s et $\Delta P = 500$ à 1000 Pa.

Les filtres en fibres de verre peuvent servir à épurer les gaz corrosifs à une température allant jusqu'à 275 °C. Pour l'épuration fine des gaz à température élevée, on emploie les filtres en céramique ou en ouate fine d'acier inoxydable, de bonne résistance mécanique et supportant facilement les charges alternées, mais leur résistance hydraulique est élevée: 1000 Pa.

La filtration est une technique très répandue d'épuration fine des gaz, intéressante à cause du coût assez modique des équipements (à l'exception des filtres métallocéramiques) et de la bonne efficacité de l'épuration fine. Ses inconvénients sont la résistance hydraulique importante et le colmatage rapide du matériau filtrant par la poussière.

La *captation humide des aérosols* contenus dans les gaz consiste à laver le gaz à l'eau en assurant la surface de contact la plus grande possible entre le liquide et les particules d'aérosol et l'agitation la plus intense du mélange gaz-liquide. Cette technique universelle de séparation des particules de poussière, de fumée et de brouillard de toutes les tailles est ordinairement pratiquée à l'étape finale de l'épuration mécanique, surtout pour les gaz qui sont à refroidir. Les appareils d'épuration humide utilisent des procédés divers pour augmenter la surface de contact liquide-gaz (v. le *Chapitre 3*).

Les *colonnes à garnissage* (*scrubbers garnis*) sont des appareils simples et fiables, présentant une résistance hydraulique peu élevée ($\Delta P = 300$ à 800 Pa) et une consommation d'énergie relativement peu importante. On y peut épurer les gaz renfermant jusqu'à 5-6 g de poussière par mètre cube. L'efficacité d'un seul étage d'épuration pour les poussières à $d > 5\ \mu$ n'excède pas 70 ou 80 %. Le garnissage est vite colmaté par la poussière, surtout si sa concentration initiale est élevée.

Les *laveurs cyclones* (*laveurs centrifuges*) sont appliqués là où il faut épurer de grands volumes gazeux. Leur résistance hydraulique est assez faible: entre 400 et 850 Pa. Pour les particules de 2 à 5 μ, le taux d'épuration s'élève à près de 50 %. Les laveurs centrifuges ont un bon rendement grâce à la vitesse élevée du gaz: à l'entrée

w_g = 18 à 20 m/s, à l'intérieur de l'appareil w_g = 4 à 5 m/s.

Les *épurateurs à mousse* servent à débarrasser les gaz des aérosols d'une composition polydispersée. Un bon régime de mousse est créé sur les plateaux de l'appareil lorsque la vitesse du gaz dans sa section brute atteint 1 à 4 m/s. Les épurateurs à mousse possèdent un rendement élevé en gaz et une résistance hydraulique assez petite (ΔP d'un plateau est voisine de 600 Pa). Un plateau de l'appareil capte 98-99 % des particules à $d > 5$ μ. Lorsque $d < 5$ μ, η = 75 à 80 %. L'appareil a un ou deux plateaux.

Les *scrubbers Venturi* (v. fig. 31) sont des épurateurs très efficaces, mais ils consomment beaucoup d'énergie. La vitesse du gaz atteint 100 à 200 m/s dans la partie rétrécie (le col) du laveur. Dans certains appareils, elle est de l'ordre de 1200 m/s. A cette vitesse, le gaz à épurer brise en gouttes très fines le rideau du liquide injecté au niveau du périmètre du tube. Cela provoque un impact violent entre les particules en suspension dans le gaz et les gouttes, ces premières étant captées sous l'action des forces d'inertie. Le scrubber Venturi est un appareil universel de petites dimensions qui assure l'élimination du brouillard à 99-100 %, des poussières de diamètre 0,01-0,35 μ à 50-85 % et des poussières de diamètre 0,5-2 μ à 97 %. Dans le cas des aérosols à d = 0,3 à 10 μ, l'efficacité de la captation dépend essentiellement des forces d'inertie. On peut l'estimer à l'aide de la formule

$$\eta = 1 - e^{-KL\sqrt{\psi}} \tag{7.6}$$

où K est une constante;

L la quantité de liquide mélangée au gaz, dm^3/m^3;

ψ le paramètre d'inertie rapporté à la vitesse du gaz dans le col.

Lorsque $\eta \geqslant 90$ %, ψ est une fonction uniforme de la différence de pression dans l'appareil.

Le principal défaut des scrubbers Venturi est la consommation importante d'énergie pour surmonter leur résistance hydraulique élevée qui peut égaler 0,002 à 0,013 MPa suivant la vitesse du gaz dans le col. Outre cela, l'appareil n'est pas très fiable et le contrôle de son fonctionnement est mal aisé.

Le plus grand inconvénient de toutes les techniques de séparation par voie humide consiste en formation de grands volumes de déchets liquides (boues). En l'absence d'un circuit d'eau fermé et de l'utilisation de tous les constituants des boues, ces techniques ne font que transporter les substances polluantes de rejets gazeux dans les eaux résiduaires, c'est-à-dire de l'atmosphère dans les eaux naturelles.

L'*épuration électrostatique des gaz* est une méthode universelle, applicable à tous les aérosols, y compris les brouillards acides, et aux particules de toutes les dimensions. Le principe de la séparation consiste à ioniser et à charger électriquement les particules d'aérosol en faisant passer le gaz à travers un champ électrique de

haute tension créé par des électrodes à effet couronne. Les particules se déposent sur des électrodes collectrices mises à terre. Les dépoussiéreurs électrostatiques industriels comportent plusieurs plaques ou tubes mis à terre, sur lesquels on fait passer le gaz à épurer. Entre ces électrodes collectrices sont suspendues les électrodes ionisantes auxquelles on applique une tension de 25 à 100 kV (ordinairement négative). L'expression théorique pour le taux de captation des aérosols dans les dépoussiéreurs électrostatiques est de la forme:

$$\eta = 1 - e^{-\nu} \qquad (7.7)$$

$$\nu = \frac{2uL}{Rw_g} \qquad (7.8)$$

où u est la vitesse de migration des particules vers l'électrode;
L la longueur de l'électrode;
R le rayon d'électrode;
w_g la vitesse du gaz à épurer.

La figure 74 présente les courbes idéales du taux de captation des aérosols dans le dépoussiéreur électrostatique en fonction de la taille des particules, déduites des formules (7.7), (7.8) et de l'équation caractérisant le rapport des vitesses de diminution de la concentration en particules pour l'aérosol chargé et l'aérosol non chargé:

$$s = \frac{\lambda \exp \lambda}{\exp \lambda - 1} \cdot \frac{2\lambda n^+ n^-}{n^2}, \qquad (7.9)$$

n étant le nombre de charges élémentaires par particule;
n^+ et n^- les nombres de charges positives et de charges négatives.

Le paramètre λ est tiré de l'équation

$$\lambda = q_1 q_2/(2rkT) \qquad (7.10)$$

où q_1 et q_2 sont les charges des particules;
r est le rayon d'une particule;
k la constante de Boltzmann;
T la température absolue.

Les courbes de la figure 74 répondent à trois valeurs différentes du produit pEE_0 où p est le coefficient valant entre 1,5 et 2 pour les particules non conductrices et 3 pour les particules conductrices; E l'intensité du champ électrique; E_0 la valeur critique de l'intensité du champ. La valeur réelle de η en fonction de d pour les dépoussiéreurs industriels est trouvée par voie expérimentale. Les inconvénients courants sont l'adhésion des particules à l'électrode, la résistance anomale (réduite) de la couche de poussière déposée sur l'électrode et autres.

Les dépoussiéreurs électrostatiques fonctionnent dans de larges limites de températures (de — 20 à 500 °C) et de pressions. Leur résistance hydraulique est faible: 100 à 150 Pa (10 à 15 mm H_2O). Le taux d'épuration est supérieur à 90 %, atteignant 99,9 % dans les dépoussiéreurs multipolaires aux conditions optimales ($d >$ > 1 μ). Comme inconvénients, notons les frais considérables d'entre-

tien des installations d'épuration et une importante consommation d'énergie pour créer le champ électrique. L'épuration électrostatique demande 0,1 à 0,5 kW par 1000 m³ de gaz à traiter.

La *coagulation acoustique* et *ultrasonore* ainsi que la *préélectrisation* sont encore peu utilisées par l'industrie : il ne s'agit, pour l'instant, que de projets. Ces techniques utilisent le grossissement des

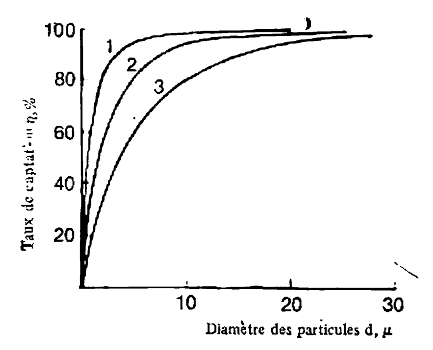


Fig. 74. Taux de captation des poussières dans un électrofiltre en fonction de la taille des particules:
1 — $pEE_0 = 160$; *2* — $pEE_0 = 80$; *3* — $pEE_0 = 40$

Fig. 75. Dépoussiérage par voie humide avec préélectrisation :
1 — chambre d'électrisation ; *2* — électrode d'ionisation ; *3* — appareil à mousse ; *4* — lit de mousse ; *5* — grille mise à terre ; *I* — gaz à épurer ; *II* — eau ; *III* — gaz épuré ; *IV* — évacuation de la boue

particules d'aérosols qui facilite leur captage par les procédés traditionnels. L'appareillage de la coagulation acoustique comprend un générateur de son, une chambre de coagulation et une chambre de dépôt. Les techniques acoustiques et ultrasonores peuvent servir à agréger les fines particules en suspension dans le gaz (brouillard d'acide sulfurique, noir de carbone) avant de les capter par d'autres procédés, par exemple dans les cyclones. Dans le cas de la coagulation acoustique, la concentration initiale d'un aérosol ne doit pas être inférieure à 2 g/m³ (pour les particules de 1 à 10 μ).

La coagulation des aérosols par préélectrisation consiste, par exemple, à faire passer le gaz à travers une chambre d'électrisation équipée d'électrodes ionisantes où les particules sont chargées et coagulées. Après quoi, on envoie le gaz dans un épurateur humide où le lit gaz-liquide sert d'électrode collectrice (fig. 75). La couche de mousse dans les épurateurs à mousse, la couche d'émulsion gaz-liquide dans les scrubbers garnis et dans les autres laveurs de gaz peuvent également servir d'électrodes collectrices : il faut seulement que les grilles ou les autres pièces correspondantes soient mises à terre.

Captation des vapeurs et des impuretés gazeuses contenues dans les gaz. Les gaz de l'industrie chimique sont ordinairement riches en substances nocives. L'épuration dans les usines chimiques poursuit donc des buts tant technologiques que sanitaires (écologiques). Il

existe trois catégories de procédés industriels de traitement des rejets gazeux destinés à les débarrasser des gaz et des vapeurs toxiques: 1° absorption par les liquides; 2° adsorption par les solides et 3° traitement catalytique. On applique aussi, sur une échelle moins importante, les méthodes thermiques de combustion (ou de postcombustion)

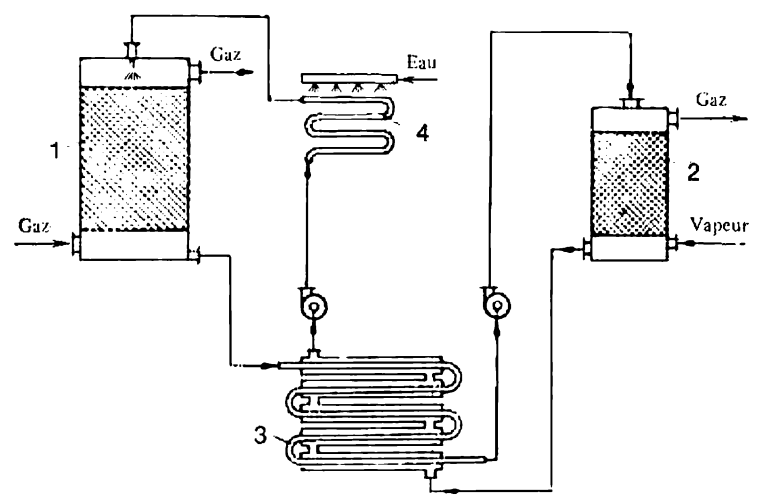


Fig. 76. Schéma d'une installation de séparation de gaz par absorption-désorption :
1 — absorbeur ; 2 — désorbeur ; 3 — échangeur de chaleur ; 4 — réfrigérant

des polluants combustibles, la technique de réaction chimique des impuretés sur les adsorbants solides et l'oxydation des impuretés par l'ozone.

L'*absorption par les liquides* sert dans l'industrie à extraire des gaz dioxyde de soufre, sulfure d'hydrogène et autres composés du soufre, oxydes d'azote, vapeurs d'acides (HCl, HF, H_2SO_4), dioxyde et oxyde de carbone, divers composés organiques (phénol, formaldéhyde, solvants volatils).

Les techniques absorptionnelles sont utilisées pour l'épuration technologique et sanitaire des gaz. Elles ont pour base la solubilité sélective des impuretés gazéiformes dans le liquide (absorption physique) ou l'extraction sélective des impuretés par réactions chimiques avec le constituant actif du sorbant (chimisorption). L'épuration par absorption est un procédé continu organisé, en règle générale, sous forme d'un circuit fermé, car l'absorption des impuretés s'accompagne ordinairement de régénération de la solution absorbante qui est recyclée. Dans le cas de l'absorption physique (et dans certains procédés de chimisorption), l'absorbant est régénéré par chauffage et décompression, ce qui provoque la désorption et la concentration de l'impureté gazeuse absorbée (fig. 76).

Quelques formules servant à calculer les procédés d'absorption et de chimisorption figurent dans le *Chapitre 5*. Les caractéristiques de l'épuration par absorption : le taux d'extraction (le rendement) et le coefficient de transfert de masse k sont fonction de la solubilité du gaz dans l'absorbant, du régime technologique dans le réacteur (w, T, P) et d'autres facteurs, tels que l'équilibre et la vitesse des réactions chimiques lors de la chimisorption. Dans les procédés de chimisorption, en présence de réactions chimiques en phase liquide, le coefficient de transfert de masse est plus élevé que dans les procédés d'absorption physique. La plupart des procédés de chimisorption employés pour l'épuration des gaz sont réversibles : quand on élève la température de la solution absorbante, les composés chimiques qui se sont formés au cours de la chimisorption se décomposent en restituant le composant actif de la solution absorbante, les impuretés séparées étant désorbées. C'est le principe de la récupération des chimisorbants dans les systèmes fermés d'épuration des gaz. La chimisorption est particulièrement applicable à l'épuration fine des gaz dont la concentration initiale en impuretés est relativement faible.

On caractérise les absorbants industriels par les propriétés suivantes : a) capacité d'absorption : solubilité de la substance à éliminer dans l'absorbant en fonction de la température et de la pression ; b) sélectivité : rapport des solubilités des gaz à séparer aux vitesses de leur absorption ; c) pression minimale de la vapeur (pour éviter la contamination du gaz à épurer par la vapeur de l'absorbant) ; d) modicité du coût ; e) absence d'action corrosive sur les appareils. On emploie en qualité d'absorbants eau, solutions ammoniacales et solutions d'alcalis caustiques et de carbonates alcalins, de sels de manganèse, éthanolamines, huiles, suspensions d'hydroxyde de calcium, d'oxydes de manganèse et de magnésium, sulfate de magnésium, etc.

Les appareils utilisés ressemblent à ceux qui servent au dépoussiérage humide (v. p. 180 et suiv.). Le réacteur universel le plus répandu est le scrubber garni dont on se sert pour débarrasser les gaz de dioxyde de soufre, sulfure d'hydrogène, chlorure d'hydrogène, chlore, oxyde et dioxyde de carbone, phénols, etc. Dans ces appareils, l'échange de masse est lent à cause de la faible intensité du régime hydrodynamique de ces réacteurs où w_g = 0,02 à 0,7 m/s, d'où les dimensions encombrantes des installations.

Pour débarrasser les rejets gazeux des gaz et des vapeurs indésirables, on utilise également des appareils d'échange de masse de haute intensité : appareils à mousse, absorbeur sans garnissage à buses, scrubber Venturi où la vitesse du gaz est plus élevée. Les absorbeurs à mousse fonctionnent à w_g = 1 à 3 m/s et assurent une vitesse assez grande des processus d'absorption-désorption. Leurs dimensions sont plusieurs fois moins importantes que celles des scrubbers garnis. Quand le nombre d'étages d'épuration est suffisamment élevé (appareils à mousse à plateaux multiples), l'épuration est poussée très loin : son

taux atteint parfois 99 %. Les appareils avec stabilisation du lit de mousse sont particulièrement prometteurs pour la captation des aérosols et des impuretés gazeuses contenus dans les gaz. D'une conception relativement simple, ils se caractérisent par une turbulence élevée, la vitesse linéaire du gaz allant jusqu'à 4-5 m/s.

L'absorption du dioxyde de carbone des gaz de rebut par les solutions de monoéthanolamine, suivie de régénération de l'absorbant

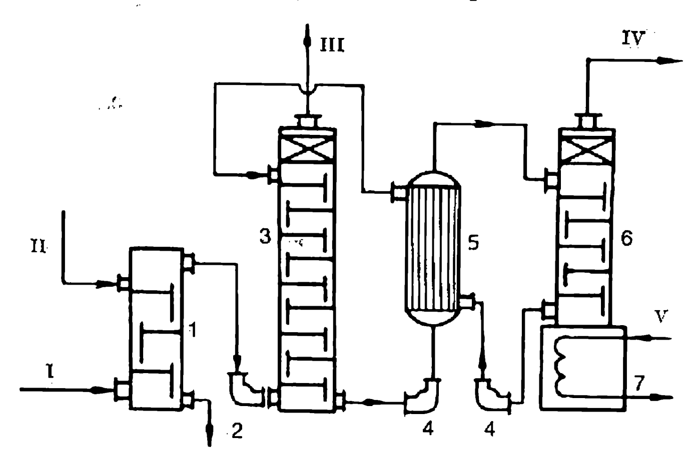


Fig. 77. Obtention du dioxyde de carbone commercial lors de l'épuration absorptionnelle des gaz (schéma):

1 — réfrigérant; *2* — soufflante; *3* — absorbeur à mousse; *4* — pompe; *5* — échangeur de chaleur; *6* — désorbeur à mousse; *7* — bouilleur du désorbeur; *I* — gaz à épurer; *II* — eau; *III* — gaz épuré; *IV* — dioxyde de carbone vers le consommateur; *V* — vapeur

et de désorption de CO_2, peut servir d'exemple d'un schéma fermé d'absorption-désorption sans déchets. La figure 77 montre le schéma de l'absorption de CO_2 dans un absorbeur à mousse. La désorption de CO_2 se fait également à l'aide de la mousse. L'installation ne laisse aucun résidu, car le dioxyde de carbone pur devient, après liquéfaction, un produit commercial.

Les procédés d'absorption, continus et universels, sont économiques et permettent d'extraire de grandes quantités d'impuretés des gaz. Leur inconvénient réside dans le fait que les scrubbers garnis, les absorbeurs à barbotage et même les appareils à mousse n'assurent un taux d'extraction suffisamment élevé (jusqu'à la concentration maximale admissible) et la récupération complète du sorbant que lorsque le nombre d'étages d'épuration est assez grand. Les schémas technologiques de l'épuration humide sont donc, en règle générale, complexes, comportent plusieurs étages, alors que les réacteurs, surtout les scrubbers, sont très volumineux.

Tout procédé d'épuration humide par absorption destiné à débarrasser les gaz d'échappement des substances gazéiformes indésirables n'est valable que s'il est fermé et ne laisse pas de déchets. Mais

même les systèmes d'épuration humide en circuit fermé ne sont compétitifs que lorsqu'on les combine au dépoussiérage et au refroidissement du gaz.

Les *méthodes d'adsorption* ont des destinations technologiques multiples: séparation des mélanges de gaz et de vapeurs en leurs constituants (fractions), séchage des gaz et épuration sanitaire des gaz d'échappement. Aujourd'hui, leur rôle devient primordial dans la protection de l'atmosphère: c'est un moyen sûr d'éliminer les gaz toxiques, de les concentrer et de leur trouver un emploi.

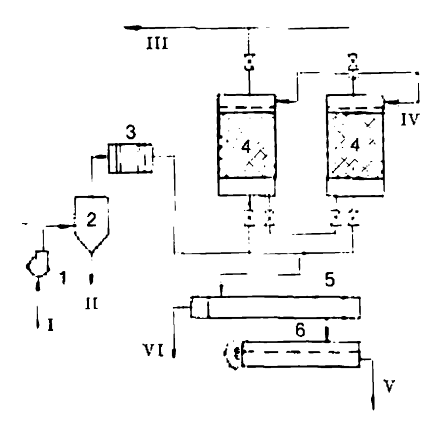


Fig. 78. Schéma d'une installation d'épuration de gaz par adsorption:
1 — ventilateur; *2* — capteur de gouttelettes; *3* — filtre; *4* — adsorbeur; *5* — condenseur; *6* — collecteur-décanteur; *I* — gaz à épurer; *II* — vidange; *III* — gaz épuré; *IV* — vapeur; *V* — condensat; *VI* — effluents vers le traitement ultérieur

Les méthodes adsorptionnelles utilisent l'extraction sélective de certains constituants des mélanges gaz-vapeur par l'action des adsorbants: matériaux solides à porosité élevée qui possèdent une grande aire spécifique S_{sp} (rapport de la surface à la masse, en m^2/g). Les adsorbants industriels les plus utilisés dans l'épuration des gaz sont charbon actif, silicagel, alumogel, zéolites (tamis moléculaires) naturelles et synthétiques. Les qualités qu'on attend des sorbants industriels sont un bon pouvoir sorbant, la sélectivité, la stabilité thermique, une grande durée de vie sans modification de la structure et des propriétés de la surface, une régénération aisée. L'adsorbant le plus employé pour l'épuration sanitaire des gaz est le charbon actif qui présente un pouvoir sorbant élevé, tout en étant facile à régénérer.

Usuellement, on adsorbe les impuretés gazeuses dans des réacteurs discontinus à plateaux sans échangeurs de chaleur. L'adsorbant se trouve sur les plateaux de l'appareil. Quand on a besoin d'un échange de chaleur (s'il faut, par exemple, que la régénération fournisse un désorbant concentré), on se sert d'adsorbeurs à échangeurs de chaleur incorporés ou de réacteurs ayant la forme d'échangeurs de chaleur tubulaires où l'adsorbant se trouve dans les tubes et le fluide caloporteur circule dans l'espace entre les tubes.

Le gaz à traiter entre dans l'adsorbeur avec une vitesse de 0,05 à 0,3 m/s. Après le cycle d'épuration, on procède à la régénération. Une installation d'adsorption qui comporte plusieurs réacteurs fonctionne d'une façon continue, car il y a toujours des réacteurs qui assurent l'épuration, alors que les autres sont au stade de la régénération, du refrodissement, etc. (fig. 78). On régénère l'adsorbant en le

portant à haute température, par exemple, en calcinant les substances organiques ou en faisant passer de la vapeur vive ou surchauffée, de l'air ou un gaz inerte (azote). Parfois, on remplace complètement l'adsorbant inactivé par la poussière ou les résines.

Les techniques les plus prometteuses sont les procédés d'adsorption continus à circuit fermé dans les réacteurs à lit mobile ou fluidisé d'adsorbant caractérisés par une vitesse élevée d'écoulement du gaz (supérieure d'un ordre de grandeur à celle qu'on observe dans les réacteurs discontinus), par un rendement élevé en gaz et une bonne intensité du fonctionnement (v. le *Chapitre 2*, fig. 7).

Les avantages communs à tous les procédés d'épuration adsorptionnelle des gaz sont les suivants: 1° bonne élimination des impuretés toxiques dans les gaz; 2° récupération relativement facile de ces impuretés transformées en produits commerciaux ou réutilisées dans la fabrication; on réalise ainsi le principe de la technologie sans déchets.

La technique adsorptionnelle est irremplaçable lorsqu'il s'agit d'éliminer les substances toxiques que les gaz d'échappement renferment en très faibles concentrations: certaines substances organiques, vapeur de mercure, etc. Autrement dit, la technique d'adsorption est le meilleur moyen de traitement sanitaire final des gaz.

La discontinuité du procédé et la faible intensité des réacteurs qui en résulte, ainsi que le coût élevé de la régénération périodique des adsorbants sont les défauts majeurs de la plupart des installations d'adsorption. L'application des procédés continus d'épuration en lit mobile ou fluidisé supprime ces inconvénients, mais exige en revanche des sorbants industriels de bonne résistance mécanique dont la mise au point n'est pas encore achevée pour la majorité des procédés.

Les *méthodes catalytiques d'épuration des gaz* utilisent les réactions en présence de catalyseurs solides, c'est-à-dire le principe de catalyse hétérogène (v. le *Chapitre 6*). Les impuretés contenues dans le gaz se transforment par réaction catalytique en d'autres composés : à la différence des méthodes considérées plus haut, elles ne sont pas extraites du gaz, mais transformées en composés anodins dont on peut tolérer la présence dans les gaz d'échappement, ou en composés aisément éliminés du courant gazeux. Si les substances formées sont à extraire, il faut prévoir des opérations supplémentaires (telles que l'extraction par sorbants liquides ou solides).

Il n'est pas facile de tracer une limite entre les méthodes adsorptionnelles et catalytiques d'épuration des gaz, car les adsorbants traditionnels tels que le charbon actif ou les zéolites sont en même temps des catalyseurs actifs de nombreuses réactions chimiques. L'épuration des gaz sur adsorbant-catalyseur est en même temps adsorptionnelle et catalytique. Un tel traitement des gaz d'échappement est particulièrement prometteur, vue la bonne efficacité de l'épuration qui permet, en outre, traiter des volumes considérables de gaz à faible teneur en impuretés (par exemple, 0,1-0,2 en fractions

volumétriques de SO_2). Mais les méthodes de réutilisation des composés obtenus par catalyse sont autres que celles appliquées dans les procédés d'adsorption.

On emploie les techniques par adsorption-catalyse pour débarrasser les gaz de rebut industriels du dioxyde de soufre et du sulfure d'hydrogène. L'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde et du sulfure d'hydrogène en soufre est catalysée par le charbon actif additionné de certaines substances et par quelques autres sorbants carbonés naturels. En présence de vapeur d'eau, SO_2 s'oxyde à la surface du charbon en acide sulfurique dont la concentration dans l'adsorbant peut être comprise, suivant la quantité d'eau de lavage lors de la régénération du charbon, entre 15 et 70 %. Selon le procédé employé pour régénérer le charbon actif, le produit commercial fourni par un tel traitement est soit de l'acide sulfurique dilué, soit du dioxyde de soufre concentré (régénération par désorption thermique en courant de gaz inerte).

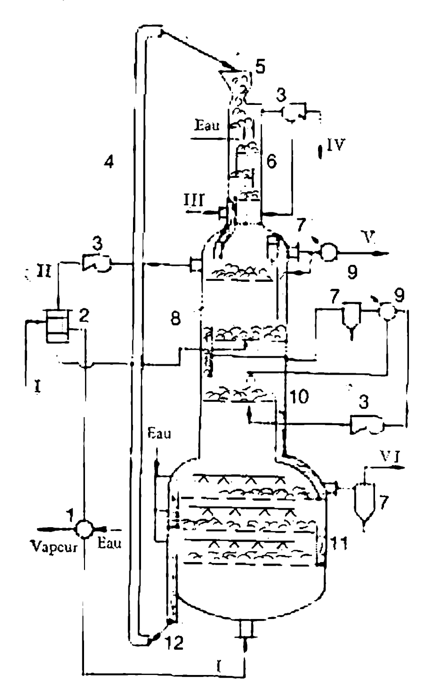


Fig. 79. Elimination du dioxyde de soufre contenu dans les gaz d'échappement par adsorption catalytique sur lit fluidisé d'adsorbant:

1 — chaudière de récupération; *2* — échangeur de chaleur; *3* — soufflante; *4* — transporteur de charbon actif; *5* — trémie pour adsorbant; *6* — générateur de soufre; *7* — séparateur; *8* — compartiment de vaporisation; *9* — condenseur; *10* — tronçon de refroidissement; *11* — compartiment d'adsorption; *12* — trop-plein; *I* — gaz à épurer (1,3 à 1,6 % de SO_2, 500 à 550 °C); *II* — gaz recyclé; *III* — gaz à 85 % de H_2S; *IV* — gaz à 1,5 % de H_2S vers l'installation de récupération du soufre; *V* — gaz à 88 % de SO_2 vers l'installation de récupération du soufre; *VI* — gaz épuré

Un procédé très intéressant est celui d'épuration des fumées des centrales thermoélectriques ou d'autres gaz de rebut renfermant 1-2 % de SO_2 en lit fluidisé de charbon actif à haute résistance avec comme produit commercial de l'acide sulfurique et du soufre. La figure 79 montre, sous une forme schématique, une des versions de ce procédé. Le gaz à épurer et l'adsorbant se déplacent en contre-courant, l'adsorbant étant régénéré dans la partie supérieure du réacteur compartimenté à plusieurs lits fluidisés d'adsorbant (dans le générateur de soufre et le compartiment de vaporisation), puis refroidi dans le compartiment médian (celui de vaporisation). Dans la partie inférieure, le compartiment d'adsorption, SO_2 est adsorbé et oxydé de façon catalytique en

acide sulfurique. L'adsorbant saturé en acide sulfurique est renvoyé en haut, dans le générateur de soufre, le gaz épuré sortant dans la partie supérieure du compartiment d'adsorption.

La captation du sulfure d'hydrogène contenu dans les gaz par oxydation sur charbon actif ou zéolites en couche fluidisée d'adsorbant-catalyseur peut également servir d'exemple de cette technique d'épuration.

Un procédé répandu consiste à oxyder catalytiquement les substances organiques toxiques et l'oxyde de carbone à l'aide de catalyseurs actifs ne nécessitant pas une température d'amorçage élevée. On trouvera fig. 80 un des schémas possibles de l'oxydation de CO dans les gaz de rebut. Le catalyseur est un métal de la famille du platine porté sur un alliage à forte teneur en nickel.

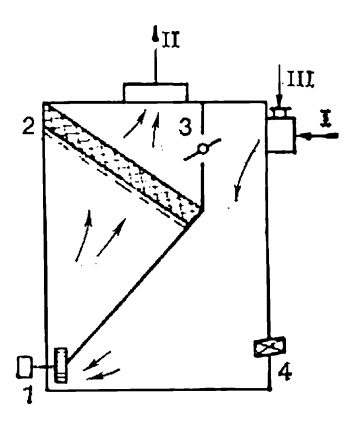


Fig. 80. Schéma de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone contenu dans les gaz d'échappement:

1 — ventilateur; *2* — couche de catalyseur; *3* — papillon; *4* — brûleur d'amorçage; *I* — gaz à épurer; *II* — gaz épuré; *III* — gaz naturel

L'industrie se sert également de la réduction et de l'hydrogénation catalytiques des impuretés toxiques des gaz d'échappement. On hydrogène, sur catalyseurs sélectifs, CO en CH_4 et H_2O, les oxydes d'azote en N_2 et H_2O, etc. On applique la réduction des oxydes d'azote en azote élémentaire sur catalyseur au palladium ou au platine.

Les techniques catalytiques se généralisent de plus en plus grâce à l'élimination presque totale des impuretés toxiques dans les gaz (jusqu'à 99,9 %) à une température relativement basse et sous la pression normale, alors que les concentrations initiales en impuretés peuvent être très faibles. Ces méthodes donnent la possibilité de récupérer la chaleur de réaction: créer des systèmes énergotechnologiques. Les installations d'épuration catalytique sont simples en service et peu encombrantes.

Le défaut inhérant à beaucoup de procédés catalytiques consiste à former de nouvelles substances qui sont à extraire du gaz par d'autres procédés (absorption, adsorption), ce qui complique l'installation et réduit l'effet économique total.

Les *méthodes thermiques de détoxication* des rejets gazeux sont valables dans les conditions de concentrations élevées en polluants organiques combustibles ou en oxyde de carbone. Le procédé le plus simple — la combustion vive avec flamme — est possible lorsque la concentration en impuretés combustibles est voisine de la limite inférieure d'inflammabilité. Dans ce cas, les impuretés servent de com-

bustible. La température de combustion est de l'ordre de 750 à 900 °C, la chaleur obtenue pouvant être utilisée.

Si la concentration de ces substances est plus faible que la limite inférieure d'inflammabilité, il devient nécessaire d'amener de l'extérieur une certaine quantité de chaleur. On le fait le plus souvent en ajoutant du gaz combustible et en le brûlant dans le gaz à traiter. Les gaz combustibles traversent le système de récupération de la chaleur avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Ces schémas énergotechnologiques ne sont appliqués que lorsque les impuretés combustibles présentent une concentration suffisamment élevée, car autrement il faudrait ajouter une quantité trop importante de combustible.

Si l'on veut assurer une bonne épuration des rejets gazeux, il vaut mieux utiliser des techniques combinées où, dans chaque cas donné, on peut prévoir la combinaison optimale de l'épuration grossière, moyenne et fine des gaz et des vapeurs. Au début, quand la teneur en substance toxique est élevée, on appliquera de préférence un procédé par absorption, alors que les méthodes par adsorption ou catalytiques fournissent les meilleurs résultats à l'étape finale.

La méthode la plus sûre et la plus économique de la protection de la biosphère contre les rejets gazeux nocifs consiste à promouvoir les fabrications sans déchets.

7.3. Eaux résiduaires des entreprises industrielles et méthodes de leur traitement

On peut classer les eaux d'égout industrielles suivant leur origine (secteur industriel), la nature des procédés technologiques, l'état de phase et de dispersion des substances qu'elles contiennent et la composition. Le *Tableau 3* rassemble les secteurs industriels dont les eaux d'égout renferment le plus de substances dangereuses pour la nature vivante.

Le *Tableau 3* qui est loin d'être exhaustif permet de constater que les eaux résiduaires d'origine industrielle peuvent contenir un grand nombre de composés inorganiques et organiques. En Union Soviétique, les concentrations maximales admissibles (CMA) dans les bassins sont établies pour 500 composés chimiques individuels. Dans le *Tableau 4* on trouvera quelques concentrations maximales admissibles de quelques substances toxiques dans les lacs présentant un intérêt sanitaire ou utilisés comme pêcheries.

Mais les quantités de substances toxiques admises par les normes sanitaires suffisent pour empoisonner et polluer l'hydrosphère. On voit dans le *Tableau 4* que les eaux d'égout se subdivisent, d'après leur composition, en deux groupes : a) eaux contenant des impuretés minérales, y compris toxiques, et b) eaux riches en impuretés organiques dont certaines sont également toxiques. Les substances inorganiques (acides, hydroxydes, sels, ions métalliques lourds) aug-

Tableau 3

Principales impuretés toxiques dans les eaux résiduaires d'origine industrielle

Origine	Principales substances toxiques
Industrie pétrolière	Acides naphténiques, produits pétroliers, phénols, sulfures (H_2S), chlorures, sulfates, dérivés tensioactifs, suspensions organiques
Industrie chimique de coke	Phénols, sulfure d'hydrogène, résines, hydrocarbures, thiocyanates, ammoniac, cyanures, suspensions organiques
Industrie de pâtes et papiers	Mercaptans, sulfites, alcools, aldéhydes, cétones, suspensions organiques
Industrie des polymères synthétiques et des matières plastiques	Styrène, nitrile acrylique, acrylates, sulfates, phénols, hydrocarbures aromatiques, aldéhydes, alcools, cyclohexane, acides organiques, suspensions, etc.
Industrie du caoutchouc synthétique	Butylène, butadiène, acétone, acides organiques et leurs sels, nitrile acétique, ammoniac, aldéhydes, alcools, hydrocarbures, etc.
Fabrication de l'acide phosphorique d'extraction et des engrais phosphatés	Acides sulfurique, phosphorique, silicofluorhydrique, composés fluorés, chlorure d'hydrogène
Industrie du chlore	Mercure, chlore, chlorures

mentent la salinité de l'eau, modifient ses propriétés, agissent sur les organismes vivants et forment des dépôts insolubles.

Les eaux d'égout renfermant des substances organiques exercent un effet particulièrement nocif sur la biosphère. Cet effet des impuretés organiques des eaux résiduaires industrielles sur les bassins et sur les régions qui les entourent peut être très varié. On l'évalue, notamment, à l'aide de la *consommation chimique et biochimique d'oxygène*. Les substances organiques qui pénètrent dans les eaux naturelles lient l'oxygène dissous dans l'eau par divers processus d'oxydation et avant tout par celui de décomposition biologique aérobie [1] des substances polluantes. La pollution par les eaux résiduaires riches en substances organiques conduit donc à un déficit d'oxygène nécessaire à l'existence des organismes vivants et des végétaux dans les eaux naturelles. Il existe deux indices indirects qui caractérisent le degré de pollution des eaux d'égout (et des eaux naturelles) par les substances organiques: l'oxydabilité ou la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO).

[1] On appelle *aérobies* les processus de biodégradation des substances organiques des eaux résiduaires qui font intervenir l'oxygène de l'air et *anaérobies* ceux qui se produisent sans intervention de l'oxygène.

Tableau 4

Concentrations maximales admissibles de quelques composés dans les lacs

Composé	CMA, en mg/m³
Substances minérales	
Acides (H_2SO_4, HNO_3, HCl)	30
Arsenic et ses composés	0,05
Composés du mercure (II)	0,005
Sulfures	0,1
Fluor et ses composés	1,5
Chlore libre	Absence
Cyanures	0,1
Substances organiques	
Benzène	0,5
Xylènes	0,05
Mercaptans	0,01 à 2
Pétrole et produits pétroliers	0,05
Résines	20 à 50
Styrène	0,1
Toluène	0,5
Phénol	0,002
Aldéhyde formique	0,5
Chlorobenzène	0,1

On entend par DCO la quantité d'oxygène (en mg) nécessaire pour oxyder un milligramme d'une substance en CO_2, H_2O, NO_3 ou pour oxyder les substances organiques contenues dans 1 dm^3 d'eau. Il existe une méthode normalisée de détermination de DCO qui utilise comme oxydant le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en présence de sulfate d'argent servant de catalyseur. La demande biochimique en oxygène est l'indice principal de la pollution de l'eau par les substances organiques et de l'efficacité de son épuration. Pour déterminer la DBO, on mesure la quantité d'oxygène (en mg/dm ^{3}) consommée durant un temps déterminé pour l'oxydation (la décomposition) biochimique aérobie des substances organiques instables contenues dans l'eau. En fonction de la période pour laquelle on détermine la DBO, on distingue DBO_5 (en 5 jours), DBO_{10} (en 10 jours) jusqu'à DBO_{tot} (totale) lorsque toutes les substances biologiquement oxydables ont été décomposées par les microorganismes.

Les techniques existantes de traitement des eaux résiduaires (fig. 81) sont, d'après leur principe de base, mécaniques, physico-chimiques, biologiques ou thermiques. La figure 81 présente la classification des méthodes de traitement des eaux résiduaires basée sur l'état de phase et de dispersion et sur la composition chimique des substances polluantes. Vu le nombre élevé d'impuretés et leur com-

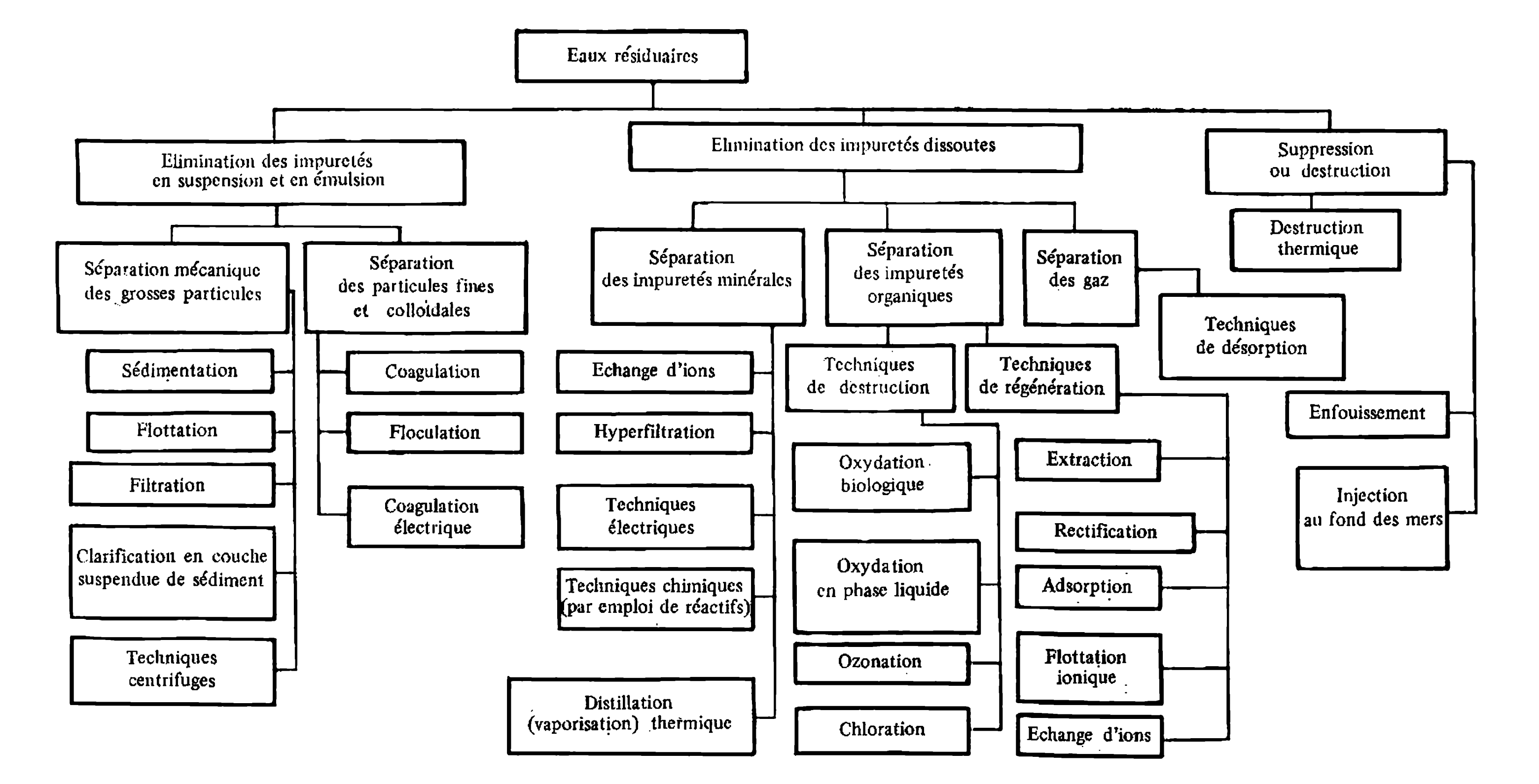


Fig. 81. Classification des principales techniques d'épuration des eaux usées des usines chimiques

position complexe, les eaux résiduaires sont généralement traitées en réunissant plusieurs techniques différentes.

Les *méthodes mécaniques de traitement* consistent, essentiellement, en sédimentation, centrifugation et filtration. Ces procédés les plus accessibles de séparation des suspensions à grosses particules servent de première étape dans le schéma général de traitement d'eaux d'égout. On utilise pour ces opérations des appareils courants: décanteurs, grilles, filtres. La séparation centrifuge des suspensions grossières est faite principalement dans les cyclones laveurs de types différents (v. le *Chapitre 2*, fig. 3).

Les *méthodes physico-chimiques* servent à débarrasser les eaux résiduaires des substances finement dispersées, colloïdales et dissoutes. Ce sont flottation, coagulation et floculation, extraction par solvants, distillation et rectification, adsorption, osmose inverse, etc.

La *flottation* sert à éliminer les solides grossièrement et finement dispersés. Son principe est identique à celui de l'enrichissement des minerais (v. le *Chapitre 2*): formation de complexes particule-bulle d'air, émersion des bulles et évacuation de la mousse chargée d'impuretés de la surface d'eau.

Les impuretés finement dispersées et colloïdales sont éliminées à l'aide de coagulants et de floculants (v. le *Chapitre 2*) ou par d'autres procédés, tels que *coagulation électrique*: électrolyse à électrodes solubles faites en métaux (aluminium et fer) qui servent de coagulants. On procède à la coagulation immédiatement après avoir éliminé les grosses particules en suspension.

La séparation des impuretés dissoutes se fait par osmose inverse, ultrafiltration, électrodialyse, échange d'ions, absorption, extraction.

L'*osmose inverse* (hyperfiltration) consiste à séparer les solutions par filtration à travers une membrane dont les pores d'un diamètre voisin de 1 nm (10 Å) laissent passer les molécules d'eau, tout en restant imperméables (ou semi-perméables) aux ions hydratés des sels ou aux molécules non dissociées. L'*ultrafiltration* est la séparation des solutions renfermant des composés macromoléculaires par les membranes ayant 5 à 200 nm de diamètre.

L'hyperfiltration utilise des membranes polymères: en acétylcellulose, polyamide, etc. Pour que la filtration se produise, il faut que la pression appliquée soit plus élevée que la pression osmotique. La plus grande pression de régime est utilisée lors de l'hyperfiltration des solutions salines à haute pression osmotique: elle s'élève à 5-10 MPa, la teneur en sel étant de l'ordre de 20 à 30 g/dm^3.

L'efficacité d'une membrane est donnée par la formule

$$T = \frac{v_f}{F\tau} \qquad (7.11)$$

et sa sélectivité, exprimée en pour cent, par

$$S = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100 \qquad (7.12)$$

où v_f est le volume du filtrat;
F la surface travaillante de la membrane;
τ la durée de la filtration;
C_i et C_f la concentration de l'espèce concernée dans la solution initiale et dans le filtrat.

Dans le traitement des eaux résiduaires des usines chimiques, des papeteries, des usines pétroléochimiques, les techniques d'hyper et d'ultrafiltration peuvent très bien faire concurrence aux procédés traditionnels. La consommation d'énergie n'y est pas tellement grande (et cette énergie est récupérable). Les installations sont simples et peu encombrantes. La sélectivité des membranes, allant jusqu'à 99 %, permet d'obtenir une eau pure que l'on peut recycler. Les substances retenues par les membranes filtrantes — sels, composés organiques individuels — se prêtent à la réutilisation.

On se sert de l'*électrodialyse* pour dessaler l'eau : débarrasser les eaux d'égout des sels minéraux, des acides et des bases qui y sont dissous, ainsi que des substances radioactives. Les ions minéraux sont séparés dans un appareil membranaire à plusieurs cellules (électrodialyseur) sous l'effet d'un courant électrique continu. L'électrodialyseur (fig. 82) comporte plusieurs membranes cationiques (C) et anioniques (A) qui alternent en formant, à tour de rôle, des cellules de concentration et de dessalaison. Sous l'action du courant con-

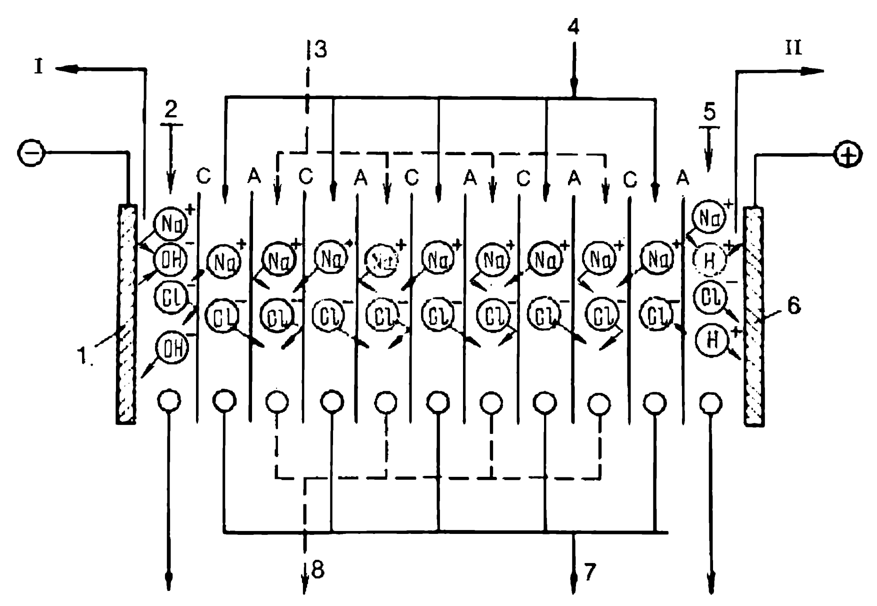


Fig. 82. Schéma de l'électrodialyse :
1 — cathode ; *2* — arrivée d'eau de lavage dans la chambre à cathodes ; *3* et *4* — alimentation des chambres à saumure et à dessalement en eau à épurer ; *5* — arrivée d'eau de lavage dans la chambre à anodes ; *6* — anode ; *7* — évacuation de l'eau dessalée ; *8* — évacuation de la saumure concentrée ; *I* — sortie d'hydrogène ; *II* — sortie d'oxygène et de chlore

tinu, les cations qui se déplacent vers la cathode traversent les membranes cationiques, mais sont retenus par les membranes anioniques; les anions s'acheminant vers l'anode passent à travers les membranes anioniques, mais les membranes cationiques les retiennent. Cela fait (comme le montre la figure 82) que les cations et les anions passent d'une rangée de cellules dans la rangée voisine, d'où l'on évacue de la saumure concentrée, alors que dans l'autre il ne reste que de l'eau dessalée. Quand on traite des eaux résiduaires renfermant des acides et des bases, on peut en tirer ces derniers sous une forme pure et les réutiliser. Pour fabriquer une membrane d'échange d'ions, on prend un liant polymère thermoplastique (polyéthylène, polypropylène) et de la résine échangeuse d'ions en poudre. Les électrodes sont faites en titane platiné. Quand l'électrodialyseur traite 15 à 20 m^3 d'eau par heure, la quantité de sels éliminés par passage (le taux de dessalaison η) est de l'ordre de 25-30 %. Il est possible de calculer l'énergie consommée par la séparation de l'électrolyte en utilisant la formule

$$W = \frac{26,8\,(C_i - C_f)\,E}{n\eta_{él}10^6} \qquad (7.13)$$

où C_i et C_f sont la salinité de l'eau brute et de l'eau traitée;
$\eta_{él}$ le rendement en courant;
E la tension d'électrode;
n le nombre de cellules paires dans l'appareil.

La formule (7.13) ne tient pas compte de la consommation supplémentaire d'énergie (résistances, transport inverse d'ions, etc.). La consommation élevée d'énergie électrique est l'inconvénient de l'électrodialyse.

Le *traitement par échange d'ions* des eaux résiduaires contenant des impuretés dissoutes d'origine minérale et organique se généralise de plus en plus, car il permet de récupérer des substances précieuses tout en fournissant de l'eau pure recyclable. L'échange d'ions donne les meilleurs résultats en tant que l'étape finale de l'épuration et de la correction de l'eau de circulation et aussi quand on l'utilise pour la récupération complète des substances toxiques telles que formaldéhyde, aniline, mercure. Nous avons déjà considéré le procédé d'échange d'ions et la régénération des échangeurs d'ions dans le *Chapitre 2*.

La *méthode adsorptionnelle* est une des techniques les plus accessibles et efficaces d'élimination poussée des substances organiques dissoutes dans les eaux résiduaires. En employant des sorbants actifs, on peut complètement débarrasser l'eau des impuretés organiques, même si leur concentration est très faible et toutes les autres méthodes s'avèrent inefficaces.

On utilise comme sorbants des substances finement dispersées à grande surface: sciure, cendre, tourbe, argiles fines de coke. Les charbons actifs de divers types sont les sorbants les plus efficaces.

On effectue l'adsorption en mélangeant l'eau à traiter avec le sorbant. Les installations les plus économiques sont celles où le traitement se fait par étapes, le sorbant étant introduit en contre-courant. Il s'agit d'une cascade de réacteurs à agitation (v. les *Chapitres 4* et *5*). Le calcul de certains paramètres d'une installation de sorption en contre-courant est possible d'après les formules suivantes: la concentration de la substance à éliminer dans les eaux traitées après le n-ième étage (C_n) est déterminée suivant l'équation

$$C_n = \frac{K\frac{C_{\text{sorb}}}{L} - 1}{\left(K\frac{C_{\text{sorb}}}{L}\right)^{n+1} - 1} C_1 \tag{7.14}$$

où C_{sorb} est la concentration du sorbant (g/dm³) dans l'eau résiduaire traitée;

L la quantité d'eau résiduaire;

n le nombre d'étages d'adsorption;

$K = a/C$, a étant l'adsorption spécifique et C la concentration des impuretés dans l'eau mélangée d'adsorbant au bout d'un certain temps τ;

C_1 la concentration initiale des impuretés.

La dose de sorbant $C_{\text{sorb}\,1}$, introduite à chaque étape du traitement, s'écrit:

$$C_{\text{sorb}\,1} = \frac{L}{K}\sqrt[n]{\frac{C_1}{C_n}} - 1 \tag{7.15}$$

La dose de sorbant $C_{\text{sorb}\,n}$, introduite à l'étape finale du traitement, est déduite de l'équation

$$\alpha C_{\text{sorb}}^{n+1} - \beta C_{\text{sorb}} - \gamma = 0 \tag{7.16}$$

où $\alpha = \left(\frac{K}{L}\right)^{n+1}$; $\beta = \frac{KC_1}{LC_{\text{sorb}\,n}}$; $\gamma = \frac{C_1}{C_{\text{sorb}\,n}} - 1$; le nombre d'étages du traitement n est tiré de l'expression

$$n = \frac{\log\left[C_1\left(K\frac{C_{\text{sorb}}}{L} - 1\right) + C_{\text{sorb}\,n}\right] - \log C_{\text{sorb}\,n}}{\log \frac{C_{\text{sorb}}}{L} K} \tag{7.17}$$

Il vaut mieux résoudre l'équation (7.16) par voie graphique. On écrit:

$$y = \alpha C_{\text{sorb}}^{n-1} - \beta C_{\text{sorb}} - \gamma \tag{7.18}$$

pour obtenir, en fonction des différentes valeurs de C_{sorb}, une courbe sur laquelle on trouve la valeur cherchée de C_{sorb} au point de croisement avec l'axe C_{sorb}.

Les *méthodes chimiques* servent principalement à détoxiquer et à éliminer les impuretés non organiques par neutralisation des acides

et des bases, précipitation des ions sous forme de composés peu solubles, coprécipitation de substances inorganiques. La technique la plus utilisée est la *neutralisation* des eaux résiduaires acides par des bases: alcalis caustiques, chaux, calcaire, magnésite, déchets de lessivage. L'agent le plus largement employé est l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte). Parallèlement à la neutralisation, il y a précipitation des hydroxydes, des sels basiques et des carbonates des métaux correspondants. La neutralisation est donc accompagnée de sédimentation, épaississement et déshydratation des dépôts. Les techniques chimiques consomment de grandes quantités de réactifs. Les appareils utilisés sont bien encombrants, surtout en ce qui concerne les décanteurs. En plus de leurs caractéristiques économiques peu brillantes, les méthodes chimiques présentent l'inconvénient de former de nouveaux composés: les boues qu'on est obligé de stocker dans les réservoirs de boues (bourbiers), c'est-à-dire polluer encore le sol et occuper par les déblais de nouveaux terrains.

La *chloration* et l'*ozonation* des eaux d'égout renfermant des impuretés organiques, ainsi que des cyanures et des substances inorganiques malodorantes sont deux méthodes chimiques qui forment un groupe à part. Ces deux procédés sont le plus souvent utilisés pour purifier et stériliser l'eau potable dans les usines de distribution d'eau.

L'*épuration biologique* est appliquée à de grands volumes d'eau d'égout industrielle et ménagère: c'est le procédé le plus répandu de son traitement. La méthode utilise l'*oxydation biologique* des substances organiques et de certains corps inorganiques par action des microorganismes qui se nourrissent d'impuretés des eaux usées les transformant en produits d'oxydation anodins: eau, dioxyde de carbone, ions nitrate et sulfate, et formant aussi une masse biologique (boue activée) qui comporte différents groupes de bactéries. On caractérise le degré de dégradation des composés organiques lors du traitement biologique par le rapport DBO/DCO: l'oxydation biologique d'une substance donnée est d'autant plus poussée que ce rapport est plus élevé. Les substances dont le rapport DBO/DCO est égal ou supérieur à 0,6 sont considérées comme suffisamment bien oxydables: aldéhydes, alcools, acides organiques, anilines, acétate d'éthyle.

L'épuration biologique nécessite une observation stricte du régime technologique, car l'activité vitale et un rendement suffisamment élevé des microorganismes ne sont possibles que dans des conditions bien déterminées: à une température comprise entre 30 et 40 °C et à pH = 5,5 à 8,5, les concentrations des substances nuisibles aux microorganismes devant être strictement limitées. Voici les CMA de quelques substances dans un mélange d'eaux ménagères et d'eaux de rebut industrielles avant leur traitement biologique (en mg/dm^3): 1000 pour le phénol, 25 pour l'aldéhyde formique, 20 à 50 pour les dérivés tensioactifs synthétiques (biodégradables), 5000

pour le méthanol, 1,5 pour les cyanures, 1 pour les sulfures, 0,5 à 1 pour les ions métalliques lourds (Zn, Ni, Co), 0,005 pour le mercure, moins de 10 g/dm^3 pour les sels minéraux.

Certaines substances organiques, telles que les tensioactifs « biologiquement durs », ne sont pas susceptibles d'oxydation biologique: il est nécessaire de les éliminer par d'autres techniques (adsorption par exemple) avant de procéder à l'épuration biologique. Si la concentration en impuretés dépasse la norme établie pour le traitement biologique, les eaux d'égout sont préalablement diluées.

Il existe deux principaux procédés de traitement biologique des eaux d'égout: le procédé aérobie (amenée continue d'oxygène atmosphérique) et anaérobie (en l'absence d'oxygène).

Le *procédé aérobie* est le plus général et universel, il permet d'atteindre la plus grande vitesse des processus de biodégradation et l'efficacité maximale de la stérilisation de l'eau. La *technique anaérobie* est surtout employée pour la préparation de l'eau destinée au traitement aérobie afin de réduire sa teneur en impuretés organiques au niveau admissible. On fait subir le traitement anaérobie aux eaux très chargées de substances organiques. Leur concentration en impuretés s'en trouve réduite de 10 à 20 fois, ce qui crée des conditions favorables pour le traitement aérobie.

Quand on applique la méthode aérobie, les paramètres de l'épuration (vitesse d'oxydation w, taux d'épuration η) dépendent de la température, du pH, de l'intensité d'agitation, de la teneur de l'eau en oxygène, de la concentration en impuretés toxiques et en éléments biogéniques (azote et phosphore), du taux de recyclage de la boue activée, etc. Tous ces facteurs agissent sur l'activité biologique des microorganismes peuplant la boue activée ou le lit bactérien. La boue activée ou le lit bactérien se forme par processus biologiques aérobies. On y trouve différentes catégories de microorganismes: aérobies, anaérobies, mésophiles, thermophiles [1] et autres. Les conditions optimales répondant à une activité biologique élevée des microorganismes (aérobies et thermophiles) et, par conséquent, à la puissance maximale des installations d'épuration consistent à avoir une quantité suffisante d'oxygène (au moins 1 mg/dm^3) et une température voisine de 40 °C.

L'agitation du mélange eau résiduaire-boue activée qui maintient la boue en suspension et le tourbillonnement de ce mélange favorisent l'oxydation biochimique dont la vitesse augmente. L'agitation fait croître la vitesse de l'étape limitative de l'échange de masse: transport de substances nutritives et d'oxygène vers la surface des cellules microbiennes. L'activité normale des microorganismes intervenant dans le traitement aérobie nécessite une quantité suffisante d'éléments biogéniques de la matière cellulaire: azote et phosphore.

[1] Les microorganismes thermophiles sont le plus actifs à une température élevée, entre 30 et 40 °C, alors que les microorganismes mésophiles ont besoin d'une température plus basse : 10 à 20 °C.

Voilà pourquoi, on additionne les eaux d'égout de substances biogéniques: sulfate et nitrate d'ammonium, carbamide, superphosphate. Lorsqu'on traite un mélange d'eaux usées industrielles et d'eaux ménagères, la demande en azote et en phosphore se trouve couverte, totalement ou en partie, par la présence de ces éléments dans les eaux ménagères.

On effectue l'épuration biologique aérobie sur les champs d'épandage, dans les étangs biologiques, les biofiltres, les bassins de boues activées et autres ouvrages.

Les *champs d'épandage* utilisent le pouvoir épurant du sol et de sa microflore, l'action de l'air, du soleil et des végétaux. Après un traitement mécanique, les eaux usées sont dirigées vers les réservoirs d'accumulation et les étangs biologiques, puis on les épand sur les champs.

On se sert souvent d'*étangs biologiques* pour traiter les eaux résiduaires en combinaison avec d'autres ouvrages d'épuration. Grâce au coût peu élevé de leur construction et exploitation, les étangs biologiques améliorent l'efficacité et la fiabilité de l'ensemble des moyens de traitement des eaux d'égout. Il s'agit d'une cascade de bassins artificiels de faible profondeur (jusqu'à 1 m) avec aération naturelle ou forcée, à travers lesquels l'eau à traiter s'écoule très lentement. Les impuretés organiques sont oxydées par les bactéries, les produits de leur dégradation étant assimilés par les organismes aquatiques: algues microscopiques, plantes aquatiques. Les algues et le plancton améliorent le régime d'oxygène, intensifient le processus d'oxydation et de nitrification. Vu la faible vitesse d'oxydation des impuretés organiques, les eaux usées dans les étangs à aération naturelle sont traitées plus de 60 jours. En présence d'une aération artificielle (mécanique ou pneumatique), le taux d'épuration voulu est réalisé en 1-3 jours. Mais le temps d'oxydation complète des impuretés s'élève à 10-20 jours. La vitesse d'écoulement de l'eau dans les étangs à aération forcée est de l'ordre de 0,1 m/s. Le volume de ces étangs est de loin inférieur à celui des étangs à aération naturelle.

Les *biofiltres* (fig. 83) sont des réservoirs remplis de matériau filtrant (garnissage) dont la surface porte un lit bactérien formé de microorganismes, algues les plus simples, etc. Pour remplir les biofiltres, on utilise des matériaux poreux résistants: scories, pierres cassées, coke, blocs en plastiques. Le lit bactérien adsorbe, puis oxyde les substances organiques dissoutes et suspendues dans l'eau d'égout qui s'écoule en continu à travers la charge filtrante. Les biofiltres présentent le régime de déplacement parfait vis-à-vis de l'eau à épurer. Dans les biofiltres très chargés et dans les aérofiltres, l'eau repasse plusieurs fois à travers le réacteur, l'aération artificielle étant effectuée par des ventilateurs. La figure 84 montre l'implantation d'un biofiltre avec plusieurs directions différentes du recyclage de l'eau d'égout. Le recyclage sert non seulement à élever le taux d'épuration de l'eau, mais aussi à évacuer par un lavage intense le lit bac-

térien usé (les produits de la décomposition) de la surface de la matière filtrante.

L'efficacité d'un biofiltre dépend de la charge exprimée en DBO (mg/dm³ par m³ de biofiltre), des paramètres du garnissage, de la

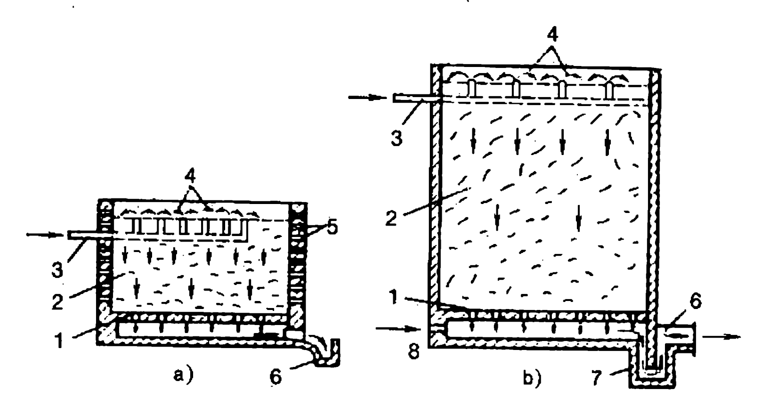


Fig. 83. Biofiltres à aération naturelle (*a*) et forcée (*b*):
1 — grille; *2* — charge; *3* — tuyaux d'amenée d'effluent à traiter; *4* — distributeurs d'eau; *5* — parois perméables à l'air; *6* — évacuation de l'eau épurée; *7* — fermeture hydraulique; *8* — tuyaux d'amenée d'air

vitesse d'écoulement de l'eau, de l'uniformité de la distribution de l'eau dans la matière filtrante, de la température de l'eau à traiter et de l'air ambiant, de l'intensité de l'aérage, etc. Normalement, la DBO résiduelle de l'eau sortant d'un biofiltre vaut 10 à 25 mg/dm³ (alors que sa valeur avant l'épuration est comprise entre 150 et 1500 mg/dm³). L'intensité de fonctionnement d'un aérofiltre est de l'ordre de 10 m³/(jour·m²) et la charge spécifique en DBO est égale à 2 200-2 500 mg/dm³ par m³ de charge filtrante. Un biofiltre d'un diamètre allant de 6 à 30 m traite par jour respectivement de 1000 à 40 000 m³ d'eau résiduaire. Les biofiltres sont des réacteurs difficiles à régler. On s'en sert le plus souvent en tant qu'un étage auxiliaire de traitement dans un ensemble d'ouvrages d'épuration, tels que les étangs biologiques et les boues activées.

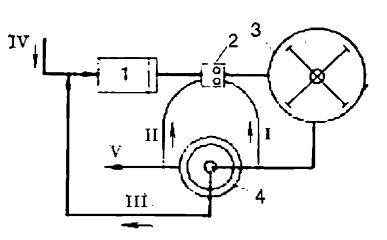


Fig. 84. Schéma de la recirculation de l'eau résiduaire traitée à l'aide d'un biofiltre:
1 — décanteur primaire; *2* — pompe; *3* — biofiltre; *4* — décanteur secondaire; *I*, *II* et *III* — recyclage de l'eau résiduaire; *IV* — eau résiduaire vers l'épuration; *V* — eau épurée

Les *résesvoirs d'aération* sont des réacteurs à haut rendement et faciles à régler, destinés au traitement biologique des eaux résiduaires et caractérisés par une intensité relativement élevée et une bonne

capacité d'oxygénation [1]. Ce sont des réservoirs en beton armé où l'eau à traiter s'écoule en continu, alors que les microorganismes (boue activée) envahissent tout son volume. Les boues activées sont constamment alimentées en air dispersé à l'aide de dispositifs divers : plaques perforées (de filtration), tubes perforés, buses, aérateurs à diffuseurs amovibles en matière plastique poreuse. Les systèmes d'aération servent à alimenter en air le mélange réactionnel

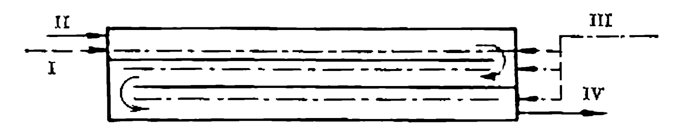


Fig. 85. Schéma du réservoir d'aération à couloirs (déplacement idéal) :
I — boue activée recyclée ; *II* — eau à épurer ; *III* — air ; *IV* — boue vers le décanteur

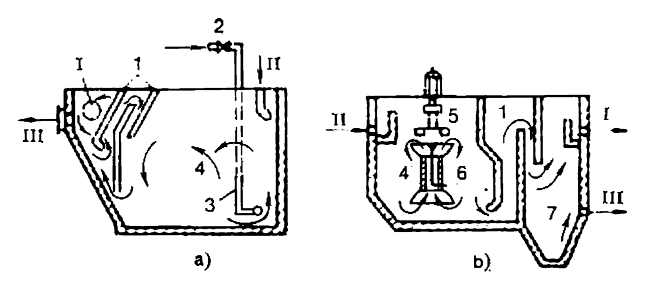


Fig. 86. Réservoirs d'aération pneumatique (*a*) et mécanique (*b*) à mélange quasi complet :
— compartiment de dégazage ; *2* — tuyauterie d'air comprimé ; *3* — aérateur pneumatique ; — zone d'aération ; *5* — aérateur mécanique ; *6* — stabilisateur d'écoulement ; *7* — zone de sédimentation ; *I* — sortie d'eau épurée ; *II* — eau à épurer ; *III* — évacuation de boue excédentaire

et aussi à maintenir la boue activée en suspension. La concentration de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel ne doit pas être inférieure à 2 g/m^3. L'aération et l'agitation sont assurées par des systèmes pneumatiques, pneumomécaniques, mécaniques ou par éjection.

Les réservoirs d'aération à déplacement parfait de l'eau à traiter (fig. 85) sont constitués de couloirs communiquant entre eux et munis d'un système d'aération. Comme dans tout réacteur à déplacement, ici tous les paramètres du procédé varient le long du réacteur, la consommation d'oxygène n'est pas uniforme et l'on doit, pour créer les meilleures conditions de développement et de rendement des microorganismes, prévoir des paramètres différents (une intensité d'aération différente par exemple) à chaque étage. Les couloirs sont longs de 20 à 100 m et leur profondeur utile est égale à 3,5 m.

Les réservoirs d'aération à mélange total (fig. 86), dont le régime

[1] On entend par là la quantité d'oxygène qui peut être transportée journellement par 1 m^3 de lit bactérien ou de boue activée.

est voisin de l'agitation parfaite, disposent d'une forte aération pneumatique ou mécanique. L'eau qui pénètre dans le réacteur se trouve immédiatement mélangée à toute la masse du liquide et de la boue activée. Un tel réacteur possède une même concentration en impuretés organiques et en oxygène dissous dans tout son volume. Les bactéries consomment le substrat également d'une façon uniforme. Dans les réacteurs de ce type, les conditions sont donc constantes et les charges bien élevées, mais la concentration résiduelle en impuretés de l'eau à traiter y est plus grande que dans les réacteurs à déplacement.

Dans les conditions du traitement biologique des eaux usées, on combine, en général, des réservoirs d'aération de types différents et des décanteurs. Le traitement est alors opéré en plusieurs étapes. Les réservoirs d'aération à mélange total conviennent le mieux à la première étape du traitement où il s'agit d'oxyder rapidement le gros des impuretés afin de faciliter la tâche des autres réacteurs d'épuration.

Le rendement de ces installations atteint plusieurs centaines de mètres cubes par jour, l'eau qui en sort présentant un bon indice de DBO. La vitesse d'oxydation biologique n'est pas grande, d'où une intensité peu élevée de ces réacteurs. Une des étapes les plus lentes dans les boues activées est la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans l'eau. Pour accélérer le traitement biologique, on a commencé à pratiquer la saturation des eaux résiduaires en oxygène dans des réservoirs hermétiquement fermés. Cela permet de porter la capacité d'oxygénation des boues activées à 5 kg/(m^3·jour).

Dans les procédés de traitement biologique, la masse biologique (la boue activée par exemple) s'accroît sans cesse. La boue activée excédentaire, ainsi que les dépôts des décanteurs, est soumise à l'épaississement, puis à l'égouttage et au séchage. Les déchets séchés sont brûlés ou utilisés comme engrais. Dans ce dernier cas, on soumet les dépôts et les boues activées à une décontamination par agents chimiques, par haute température ou par radiation (dans les installations équipées d'accélérateurs d'électrons). Après déshydratation et décontamination, ces boues deviennent des engrais organo-minéraux d'une grande valeur. La boue activée décontaminée est également utilisable comme concentré pour l'alimentation du bétail.

L'épuration biologique des eaux résiduaires s'est généralisée, parce qu'elle permet d'oxyder et de détoxiquer totalement de nombreuses substances, y compris des substances toxiques, les appareils utilisés étant simples et les frais d'exploitation peu élevés. L'inconvénient de la méthode est la vitesse trop faible des processus biologiques d'oxydation, d'où la nécessité de prévoir des ouvrages de grand volume. Le *procédé thermique de détoxication* des eaux résiduaires consiste à oxyder totalement (brûler) les impuretés organiques, ce qui donne CO_2, H_2O, N_2 et de la cendre. On applique le traitement par feu à de petits volumes d'eaux résiduaires renfermant des substances particulièrement toxiques ou des produits précieux à l'état dissous

qu'il faut extraire. On l'applique aussi aux résidus combustibles qu'on peut utiliser pour obtenir de la chaleur. L'eau est pulvérisée dans un four où elle entre en contact avec les produits de combustion. L'eau se vaporise, les impuretés organiques brûlent, les substances minérales forment un résidu solide ou fondu qu'on évacue du four.

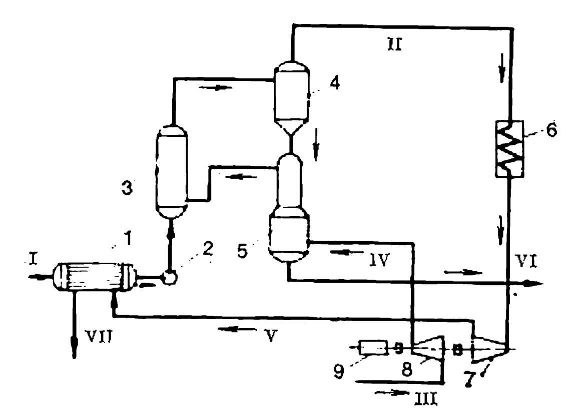


Fig. 87. Schéma de l'oxydation en phase liquide de la lessive sulfitique:
1 — échangeur de chaleur; *2* — pompe; *3* — réacteur d'oxydation; *4* — séparateur; *5* — épaississeur; *6* — surchauffeur; *7* — turbine; *8* — compresseur; *9* — générateur; *I* — lessive sulfitique; *II* — mélange gaz-vapeur; *III* — air; *IV* — air comprimé; *V* — gaz perdu; *VI* — effluents sans impuretés organiques; *VII* — condensat

Les appareils les plus efficaces dans ce cas sont les fours centrifuges ou les fours à lit fluidisé. Cette technique présente le défaut de consommer beaucoup de combustible pour vaporiser l'eau et de nécessiter des fours d'un volume important.

La *méthode d'oxydation en phase liquide* consiste à oxyder les impuretés organiques des eaux résiduaires par l'oxygène de l'air sous une pression de 15 MPa et à 350 °C. Dans ces conditions, la solubilité de l'oxygène dans l'eau et la vitesse d'oxydation augmentent. Quand la teneur en substances organiques est suffisamment grande (plus de 6 %), la chaleur dégagée par leur oxydation suffit pour maintenir la température au niveau nécessaire. Ici, l'eau résiduaire sert de combustible: non seulement l'installation produit l'énergie dont elle a besoin, mais elle fournit aussi un excès d'énergie utilisable ailleurs.

La figure 87 présente le schéma énergotechnologique de l'oxydation en phase liquide des lessives sulfitiques épuisées provenant de la fabrication de la pâte et du papier et renfermant 6-8 % de substances organiques. Les eaux usées, portées à 150 °C dans un échangeur de chaleur, sont introduites dans un réacteur-autoclave où un compresseur envoie de l'air comprimé. Dans le réacteur, les substances organiques sont complètement oxydées en CO_2 et H_2O. Le mélange gaz-vapeur traverse, sous haute pression, des cyclones et des transformateurs de vapeur. Les premiers servent à séparer la cendre. Les

seconds donnent de la vapeur secondaire utilisée dans les turbines à vapeur et du condensat, séparé et recyclé. La chaleur du mélange gaz-vapeur se transforme en travail grâce aux turbines à vapeur qui mettent en mouvement les compresseurs et autres machines.

En Union Soviétique, les lessives sulfitiques de l'industrie de pâtes et papiers ne sont pas brûlées dans la plupart des cas, mais transformées en alcools et autres produits organiques. Les résidus liquides de la production d'alcools (« vinasse ») sont traités par procédés biologiques. Les méthodes thermiques ne sont pas efficaces économiquement, surtout quand le volume des eaux résiduaires est important. Elles ne s'appliquent qu'aux eaux usées d'une composition déterminée et renfermant plus de 6 % d'impuretés organiques toxiques difficiles à éliminer par les autres méthodes, telles que les substances non dégradables par voie biologique.

7.4. Déchets solides de l'industrie

L'industrie chimique et les secteurs industriels connexes sont responsables d'une quantité importante de déchets solides qui polluent et empoisonnent le sol et l'Océan. La protection de la biosphère et le souci de l'efficacité économique exigent que ces déchets soient transformés en produits utiles ou, au moins, rendus inoffensifs.

Dans le cadre de l'industrie chimique, les productions qui laissent le plus de déchets qui ne sont transformés qu'en partie sont celles d'acides sulfurique et phosphorique, de carbonate de sodium anhydre, de matières plastiques, de fibres artificielles et synthétiques, etc. Ainsi, quand on fabrique l'acide sulfurique à partir de la pyrite, pour chaque tonne de H_2SO_4 il se forme près de 0,6 tonne de résidu qui renferme 58 % de fer, 3 % de cuivre et certains autres métaux précieux en faible quantité. Il est possible d'utiliser ce résidu dans la métallurgie (en le soumettant au calcinage chlorurant), dans la fabrication de matériaux de construction, et ainsi de suite. Dans la fabrication de l'acide phosphorique d'extraction, à chaque tonne de H_3PO_4 répondent 4,5 à 8,4 tonnes de résidu: phosphogypse renfermant du sulfate de calcium mélangé à des phosphates. On peut transformer le phosphogypse en acide sulfurique et ciment (ou autres matériaux de construction), l'utiliser pour améliorer les sols, etc. Beaucoup de boues polluant le sol et l'eau proviennent de la fabrication du carbonate de sodium: jusqu'à 8 tonnes par tonne de produit. Ces boues sont transformables en chlorures individuels, de sodium et de calcium, chaux, craie, phosphate précipité ($CaHPO_4$).

Les méthodes de détoxication et de destruction des déchets solides se ramènent à l'oxydation biologique (v. plus haut, p. 198), au traitement thermique (combustion dans les fours), au stockage à la surface et à l'enfouissement des déchets. Les procédés les plus économiques et radicaux sont le traitement biologique et, surtout, la destruction thermique des déchets solides.

DEUXIÈME PARTIE

TECHNOLOGIE DE QUELQUES PRODUITS CHIMIQUES ISOLÉS

Les procédés chimiques fournissent beaucoup de produits ayant une grande valeur économique. Ce sont combustibles pour moteurs, coke et des dizaines de milliers d'autres produits de la transformation des combustibles fossiles ; métaux ferreux et non ferreux et des centaines de matériaux issus du traitement des minerais ; beaucoup de matériaux de construction ; cellulose, essence de térébenthine, alcools et autres produits de la transformation chimique du bois. Plusieurs dizaines de milliers de matériaux sont produits par l'industrie chimique proprement dite qui englobe les productions d'acides inorganiques, hydroxydes, sels, oxydes, produits de synthèse organique et composés macromoléculaires, dont résines synthétiques, matières plastiques, fibres chimiques, caoutchoucs, vernis et colles.

Certains secteurs industriels utilisent les produits de l'industrie chimique et de l'industrie pétrolière, ainsi que les procédés de la technologie chimique. L'emploi des procédés chimiques est caractéristique de la production des denrées alimentaires, du textile, des médicaments et des chaussures.

Nous avons choisi pour présenter en guise d'exemples concrets les productions chimiques les plus importantes pour l'économie nationale et celles dont le développement semble prometteur.

CHAPITRE 8

PROBLÈMES DE L'ÉNERGIE ET PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION DES COMBUSTIBLES

8.1. Généralités sur les combustibles

Les *combustibles naturels* ou *artificiels* sont des substances organiques servant de source d'énergie et de matière première pour l'industrie, avant tout pour l'industrie chimique. Suivant leur état d'agrégation tous les combustibles sont classés en solides, liquides et gazeux et d'après leur origine en naturels et artificiels (*Tableau 5*).

Tableau 5

Classification des combustibles

Etat d'agrégation	Origine	
	combustibles naturels	combustibles artificiels
Solide	Bois, tourbe, lignite, houille, schistes combustibles	Semi-coke, coke, charbon de bois, combustible solide pulvérisé et en briquettes
Liquide	Pétrole	Essence, lampant, ligroïne, huile solaire, gas-oil, fuel, goudron de houille et ses fractions, etc.
Gazeux	Gaz naturel des gisements à gaz, gaz associé au pétrole	Gaz de cokerie, gaz de carbonisation à basse température, gaz de gazogène, gaz de raffinerie, etc.

On obtient les combustibles artificiels en soumettant les combustibles naturels à divers traitements.

Dans l'avenir, on compte pouvoir utiliser l'hydrogène dans les moteurs et comme source d'énergie et le méthanol en tant que combustible pour moteur.

Les caractéristiques énergétiques principales d'un combustible sont son pouvoir calorifique et sa capacité énergétique. On définit le *pouvoir calorifique* comme la quantité de chaleur résultant de la combustion d'une unité de masse ou de volume du combustible. La *capacité énergétique* est la quantité d'énergie calorifique potentielle contenue dans une unité de volume du combustible. On la mesure comme le volume du combustible (en m^3) répondant à une tonne de

combustible conventionnel dont la chaleur de combustion vaut 29 274 kJ/kg, soit 7000 kcal/kg.

Le *combustible solide* et *liquide* se compose d'une partie organique combustible et d'une partie minérale non combustible. Les principaux éléments de la partie organique d'un combustible sont carbone, hydrogène et oxygène. On peut y trouver également azote, soufre et autres éléments. La partie minérale est constituée d'eau et de composés inorganiques: silicates, phosphates, sulfures, sulfates de calcium, de fer, d'aluminium, de potassium, de sodium, etc. Quand le combustible brûle, les substances minérales se transforment principalement en oxydes métalliques qui restent dans le résidu solide, la cendre. Le soufre des sulfures et des composés organiques sulfurés s'oxyde en formant le dioxyde de soufre qui passe dans les produits gazeux de la combustion. Le soufre des sulfates reste dans les cendres. On peut représenter la composition élémentaire d'un combustible de la façon suivante:

$$\mathrm{C}+\mathrm{H}+\mathrm{O}+\mathrm{N}+\mathrm{S}+W+Z$$

où C, H, O, N, S sont les proportions en masse de ces éléments dans le combustible, en %;
W la teneur en eau, en %;
Z la teneur en cendres, en %.

Usuellement, on exprime les teneurs en éléments isolés par rapport à la masse anhydre et à la masse sans cendres d'après la formule

$$y=y'\frac{100}{100-(W+Z)} \qquad (8.1)$$

où y est la proportion de l'élément dans la masse combustible, %;
y' la proportion du même élément dans l'échantillon de laboratoire séché à l'air, %.

Si l'on range tout le soufre dans les impuretés minérales, une formule plus précise pour le calcul de la composition de la masse combustible est:

$$y=y'\frac{100}{100-(W+Z+S)} \qquad (8.2)$$

La teneur totale en eau du combustible actif (non séché) W_{act} s'écrit

$$W_{act}=W_{act}^{ex}+W_{l}\frac{100-W_{act}^{ex}}{100} \qquad (8.3)$$

où W_{act}^{ex} est la teneur du combustible actif en eau extérieure éliminée par séchage;
W_{l} la proportion de l'eau dans l'échantillon de laboratoire séché à l'air.

L'eau et les substances minérales (poids mort) réduisent l'énergie du combustible, font croître les frais de transport et compli-

quent sa transformation. L'impureté la plus indésirable dans un combustible est le soufre qui, passant dans les produits gazeux de combustion sous forme d'un composé corrosif et toxique — le dioxyde de soufre —, porte un grand préjudice à la nature vivante, aux bâtiments et aux ouvrages (v. le *Chapitre 7*).

Quand un combustible est chauffé à l'abri de l'air (pyrolyse), il forme des produits gazeux et liquides (à l'état vapeur dans les produits de pyrolyse). Ce mélange gaz-vapeur, qui renferme également l'eau du combustible, a le nom de matières volatiles. Leur proportion dans le combustible actif s'écrit:

$$V_{act} = V_l \frac{100 - W_{act}}{100 - W_l} \tag{8.4}$$

où V_l est la proportion des matières volatiles dans l'échantillon de laboratoire.

La composition élémentaire approchée et les caractéristiques de quelques combustibles figurent dans le *Tableau 6*.

L'extraction des combustibles liquides et gazeux coûte plusieurs fois moins cher que celle des combustibles solides. Technologiquement, il est beaucoup plus simple de faire brûler les divers liquide

Tableau 6

Composition approchée de quelques combustibles naturels

Combustible	Masse organique, %			Eau, %	Cendres, %	S, %	Teneur en matières volatiles, %	Densité, kg/dm³	Pouvoir calorifique, MJ/kg	Capacité énergétique, m³/t
	C	H	O + N							
Tourbe	59	6,0	35	25	4,5	0,4	70	0,5	24	4,0
Lignite	70	5,5	24,5	⩽ 50	4,0	2-3	45-55	1,3	26	3,0
Houille	82	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	1,5	34	1,3
Anthracite	95	2,0	3,0	1-1,5	6,0	1-2	8,0	1,3	34	1,1
Schiste combustible	75	10,0	13,0	10-15	30-60	1,5-11	30-65		25-34	2,9
Pétrole	83-87	12-14	0,2-0,3		0,1-0,5	0,1-7,0		0,939	46	0,79

et gaz combustibles dans les brûleurs que le combustible solide dans les foyers. Voilà pourquoi on a mis au point les procédés de liquéfaction et de gazéification des combustibles solides. En brûlant, le combustible fournit l'énergie aux centrales électriques, aux entreprises industrielles, aux transports. D'autre part, certains combustibles naturels et artificiels servent de matières premières dans l'industrie chimique et les secteurs connexes.

14—0359

8.2. Etat actuel et perspectives du problème de l'énergie

A la fin des années soixante-dix, le combustible naturel produit (houille, pétrole, gaz) était utilisé à près de 20 % pour obtenir de l'électricité, le reste étant consommé en proportions approximativement égales dans le chauffage, les transports et les procédés industriels (chimiques, métallurgiques et autres). La consommation de combustibles, surtout de combustibles gazeux et liquides, de pouvoir calorifique élevé et aisés à extraire, transporter et utiliser, croît très rapidement. Cela se produit parallèlement au développement de la production d'énergie, de l'industrie, à l'accroissement de la population. Si l'on se réfère aux données relatives à la production de l'énergie électrique dont la consommation présente une croissance très rapide, on verra que dans le monde entier elle double en moyenne tous les dix ans. Dans les pays les plus développés, cela se produit encore plus vite: ainsi, au Japon la consommation d'énergie électrique augmente annuellement de 15 %. Vu l'accroissement aussi rapide de la consommation d'énergie électrique (sans oublier les autres utilisateurs des combustibles), dans certains pays du monde le combustible naturel, surtout gazeux et liquide, a commencé à manquer, d'où une hausse importante des prix du pétrole et du gaz naturel. Leurs réserves ne sont concentrées que dans quelques pays producteurs. Elles se réduisent progressivement dans les conditions d'une production intensive, pouvant bientôt s'épuiser tout à fait.

Les réserves de combustibles solides sont réparties d'une façon plus égale: beaucoup de pays en possèdent et leur volume est supé-

Tableau 7

Données approximatives sur les réserves mondiales de combustibles fossiles en unités internationales standards[1]

Pays ou région	Pétrole	Gaz	Houille
Amérique du Nord (U.S.A., Canada, Mexique)	0,53	0,38	21,0
Amérique du Sud	0,09	0,07	0
Europe Occidentale	0,08	0,18	4,0
Japon	0	0	0
Proche-Orient	2,63	0,48	0
Chine	0,12	0,02	23,00
Asie du Sud	0,08	0,05	2,00
Autres pays en voie de développement	0,01	0,05	3,0

[1] Les données du *Tableau 7* sont celles de l'Institut international des analyses systémiques appliquées (International Institute of Applied System Analyses) qui utilise l'unité de mesure *Q* égale à $1,05 \cdot 10^{18}$ kJ.

rieur de plusieurs ordres de grandeur à celui des réserves de pétrole et de gaz naturel. Le *Tableau 7* regroupe les données relatives aux ressources mondiales en combustibles.

L'Union Soviétique dispose d'immenses ressources en combustibles fossiles, surtout en ce qui concerne la houille et la lignite, ainsi que les schistes combustibles.

Entre le milieu du siècle et nos jours, la balance des combustibles a subi d'importantes variations dans le monde entier (fig. 88). Avant les années quarante-cinquante, la houille était le combustible principal et servait de base énergétique à l'industrie. Mais au cours des derniers 30-40 ans, le combustible solide n'a pu soutenir la concurrence avec le combustible liquide et gazeux naturel, aisé à transporter et moins cher. Au cours des mêmes années, l'industrie chimique consommant le pétrole et le gaz naturel en tant que matières premières a connu un essor rapide. La production d'énergie et la technologie s'orientaient presque exclusivement vers le pétrole et le gaz naturel dont la production s'est mise à croître avec une vitesse trop grande pour les réserves disponibles.

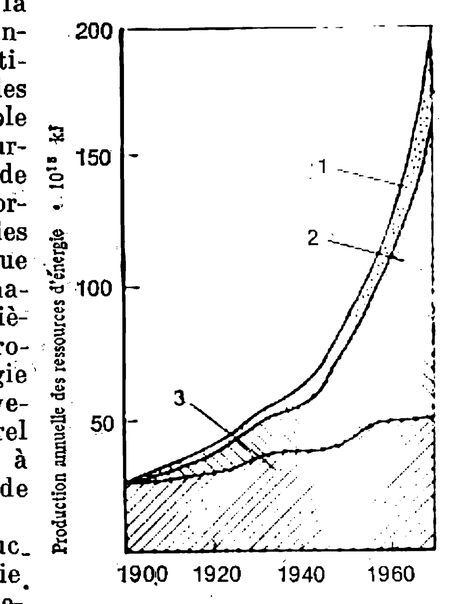


Fig. 88. Consommation mondiale des ressources en combustibles au cours de notre siècle :
1 — gaz naturel; *2* — pétrole; *3* — combustibles solides

Pendant cette période la production de la houille s'est ralentie. Vers le début des années soixante-dix, sa part dans la balance des combustibles ne dépassait pas 25 % (le reste revenant au pétrole et au gaz), alors qu'en 1920 la houille avait couvert près de 80 % de la consommation mondiale d'énergie. Les années 1970 ont vu apparaître les premiers signes de la crise d'énergie qui s'est traduite par une hausse brutale des prix du pétrole et du gaz naturel (le prix du pétrole a décuplé en 10 ans). Il a donc fallu, très rapidement, rechercher et mettre en exploitation des sources d'énergie pouvant remplacer le pétrole et le gaz naturel.

Dans certains pays, dont l'U.R.S.S., la réorganisation de la production d'énergie doit emprunter deux voies principales : une consommation accrue de combustible solide (charbon) et un développement poussé de la production d'énergie atomique. Les autres sources d'énergie : énergie solaire, hydraulique, éolienne, géothermique, etc., peuvent servir à résoudre les problèmes énergétiques locaux, telle l'uti-

lisation de l'énergie solaire dans les Républiques soviétiques d'Asie centrale, au Proche-Orient, etc.

Pour accroître la consommation de combustible solide en Union Soviétique, on utilisera les immenses réserves de charbon pauvre et bon marché des régions orientales peu peuplées. Quand on brûle du charbon dans les foyers des centrales électriques, on ne peut éviter la pollution de l'atmosphère par dioxydes de soufre et de carbone, cendres, et ainsi de suite (cf. le *Chapitre 7*). La combustion directe du charbon ne sera donc pratiquée, selon toute probabilité, que dans les centrales électriques des régions peu peuplées, d'où l'on transportera l'énergie électrique dans les autres régions du pays. En même temps, on généralisera les procédés de transformation poussée des charbons pauvres en combustibles liquide et gazeux, d'une valeur plus élevée et aisément transportables, ainsi qu'en produits de base de l'industrie chimique. Le traitement des charbons à haute température (v. p. 223 et suiv.) fournit du combustible artificiel liquide et gazeux pour les transports, des lubrifiants et des hydrocarbures de base pour l'industrie. La chaleur nécessaire proviendra de la combustion partielle du charbon ou des centrales atomiques qui desserviront les usines de transformation chimique du charbon.

La possibilité la plus réelle de suppléer au manque du pétrole et du gaz naturel consiste à utiliser largement l'énergie atomique pour produire énergie électrique et chaleur et pour couvrir les besoins énergétiques de l'industrie. En U.R.S.S., le développement de la production d'énergie atomique sera réalisé en combinant les réacteurs à neutrons lents, consommant de l'uranium-235 ou du plutonium, avec les couveuses à neutrons rapides utilisant l'uranium-238 et produisant du plutonium-239 qui est un combustible nucléaire de valeur. Dans ces systèmes, le combustible nucléaire rend 20 à 30 fois plus d'énergie que dans les piles ordinaires utilisant l'uranium-235 dont les réserves sont limitées.

Lorsque l'emploi de l'énergie atomique se généralisera, il deviendra possible d'utiliser la chaleur des gaz d'échappement des réacteurs atomiques (portés à 900-1000 °C) dans des procédés technologiques, par exemple, pour produire de gros volumes d'hydrogène et de gaz de synthèse (mélange CO-H_2). L'hydrogène est un intermédiaire qu'on peut employer en tant qu'un porteur d'énergie et qu'un produit de base pour les procédés chimiques. L'hydrogène et les produits de sa transformation (méthanol) deviendront, en perspective, un combustible optimal pour les transports et pour l'usage domestique (v. p. 241).

Les réacteurs atomiques ne consomment pas l'oxygène atmosphérique. Ils ne polluent pas l'atmosphère par les produits de combustion (SO_2, CO_2, cendres). Dans les centrales atomiques modernes, les rejets de substances radioactives n'ont pratiquement jamais lieu et la concentration en aérosols radioactifs dans la zone d'une centrale atomique (d'un rayon de 50 km) n'excède pas les teneurs normales.

L'utilisation accrue du charbon et de l'énergie nucléaire permettra de renoncer à consommer le pétrole et le gaz naturel dans les buts énergétiques: ils ne serviront qu'à fabriquer les produits chimiques traditionnels et pour synthétiser protéines et corps gras.

A l'état actuel du problème énergétique, un grand intérêt revient à l'énergotechnologie chimique: organisation d'importants procédés chimiques utilisant au maximum l'énergie des réactions chimiques industrielles, avant tout de la chaleur de réaction. Dans les installations énergotechnologiques, les paramètres chimiques et énergétiques sont interdépendants. Les réacteurs chimiques y remplissent aussi le rôle d'une installation énergétique fournissant, notamment, de la vapeur d'eau. On réalise des systèmes énergotechnologiques sur la base des grosses installations de synthèse de l'ammoniac, de fabrication d'acides sulfurique, nitrique, etc. (v. p. 262).

8.3. Transformation chimique des combustibles solides

Les méthodes de transformation des combustibles solides utilisent les procédés hétérogènes, le plus souvent non catalytiques, dans les systèmes S-G, S-L-G et polyphasés, conduits à hautes températures. Chauffés dans les différentes conditions, la houille et les autres combustibles solides subissent des modifications complexes donnant de nouveaux produits solides, liquides et gazeux. On peut dégager trois directions principales de la transformation pyrogénique des combustibles solides: pyrolyse, gazéification et hydrogénation.

La *pyrolyse* consiste à chauffer le combustible en vase clos, ses constituants subissant une dégradation et une transformation chimique poussées. Les transformations chimiques au cours de la pyrolyse sont essentiellement la décomposition des grosses molécules et les transformations secondaires des produits de décomposition: leur polymérisation, condensation, désalkylation, aromatisation, etc. Suivant la destination des produits obtenus, la pyrolyse est conduite à des températures différentes. La pyrolyse basse température, dite *semi-cokéfaction*, est réalisée en portant le combustible à la température finale comprise entre 500 et 580 °C et la pyrolyse haute température, appelée *cokéfaction*, est effectuée à 900-1050 °C. Il existe un procédé intermédiaire de carbonisation où le combustible est porté à 700-800 °C.

La *gazéification* est la transformation de la partie organique du combustible solide en gaz combustibles par oxydation ménagée sous l'action de l'air, de la vapeur d'eau ou de leurs mélanges dans un gazogène à une température voisine de 1000 °C. On réalise cette température élevée dans le gazogène au moyen de réactions exothermiques entre les constituants du vent de soufflage et le combustible traité.

L'*hydrogénation* consiste à traiter le combustible à l'hydrogène

dans les conditions de températures et de pressions élevées et en présence de catalyseurs. Le combustible de départ se transforme alors en produits liquides, gazeux et solides riches en hydrogène.

Le rôle des combustibles solides devenant de plus en plus important dans la balance mondiale des combustibles, on étudie dans le monde entier les méthodes (et on réétudie sur une nouvelle base les méthodes qui ont déjà existé) permettant d'obtenir des combustibles liquides et gazeux bon marché et des matières premières chimiques à partir des charbons et des schistes.

Cokéfaction. On donne ce nom au procédé de transformation de la houille portée à 900-1050 °C sans accès d'air dans un four à coke. Les produits primaires de la cokéfaction (carbonisation) de la houille sont le résidu solide — le coke — et les substances volatiles — le gaz de cokerie. On soumet à la cokéfaction des charbons cokéfiables qui, portés à 350-400 °C, présentent un état plastique et fournissent un coke métallurgique résistant et poreux. Les mélanges à carboniser contiennent, à côté des charbons cokéfiables, des charbons d'autres catégories. Le fait d'utiliser des mélanges permet d'élargir les ressources de matières premières de l'industrie de coke.

Le volume de production assure à la cokéfaction la première position parmi les procédés existants de traitement des combustibles. Il est déterminé par la capacité de production de la sidérurgie: par la fabrication de la fonte qui consomme près de 80 % du coke, et par la fonderie.

Lors de la cokéfaction tous les constituants de la matière première (de la houille) sont utilisés d'une façon complète. L'industrie chimique de coke fournit, en plus du coke, des centaines de produits chimiques, semi-produits et monomères utilisables par l'industrie chimique. Un mélange cokéfié donne en moyenne (en p. cent): 65 à 80 de coke ; 3 à 5 de goudron de houille ; 1 à 1,1 de benzène brut ; 1 à 1,2 de sulfate d'ammonium ; 15 à 18 (310 à 340 m^3 par tonne de mélange sec) de gaz de cokerie.

Le *coke* est une substance solide poreuse (sa porosité est voisine de 50 %) dont les caractéristiques sont déterminées par les exigences de la métallurgie, avant tout par les conditions de fonctionnement des hauts fourneaux. En plus de sa porosité, le coke doit présenter une bonne résistance mécanique et un pouvoir calorifique non inférieur à 31 400 kJ/kg. La taille de ses fragments doit être comprise entre 25 et 80 mm en section transversale.

Le *gaz direct de cokerie*, qui sort du four à coke, renferme gaz incondensables, vapeurs de goudron de houille, d'hydrocarbures benzéniques et d'eau. Après avoir condensé le goudron de houille, les hydrocarbures aromatiques, l'eau et absorbé l'ammoniac, on obtient le *gaz indirect de cokerie* de la composition suivante (% en volume): 54-59 de H_2 ; 23-28 de CH_4 ; 5,0-7,0 de CO ; 3-5 de N_2 ; 2-3 de C_mH_n ; 1,5-2,5 de CO_2 ; 0,3-0,8 de O_2. Sa chaleur de combustion vaut entre 16 700 et 17 200 kJ/m^3. Il sert de combustible, principalement dans

les fours à coke et les hauts fourneaux, et aussi de matière première chimique (après fractionnement par refroidissement poussé en hydrogène, méthane, éthylène, etc.).

Le *goudron de coke* qui se condense lors du refroidissement du gaz direct de cokerie, renferme jusqu'à 1000 composés chimiques individuels dont on a su isolé près de 300. Ce goudron est séparé en fractions dont on tire ensuite des substances individuelles ou leurs mélanges (huiles).

Le *benzène brut* est un mélange complexe de vapeurs d'hydrocarbures aromatiques légers qui ne se condense pas avec le goudron de coke à partir du gaz direct de cokerie, mais en est extrait à l'aide d'huiles qui l'absorbent.

Les *fours à coke* sont des réacteurs à chambres fonctionnant à haute température. Un tel four est constitué d'un grand nombre de chambres (70 ou plus) à fonctionnement discontinu, réunies dans une maçonnerie commune et desservies en commun par des mécanismes de chargement et de déchargement, des régénérateurs, etc. La cokéfaction est un procédé endothermique à haute température demandant une amenée continue de chaleur et une température élevée de l'agent caloporteur. Le principal facteur qui détermine le déroulement du processus de carbonisation est l'élévation de température, nécessaire pour porter la charge à la température de distillation sèche et pour permettre les réactions endothermiques de carbonisation. Cette élévation de température est limitée par une série de facteurs, dont il faut mentionner la diminution du rendement en goudron et en benzène brut, le changement de composition des produits de cokéfaction, la résistance limitée des réfractaires dont on fait les fours à coke.

Ce sont des fours à chauffage indirect : la chaleur des gaz chauffants est transmise au charbon à travers une paroi. Le four à coke (fig. 89) ou la batterie de fours à coke se compose de chambres fonctionnant en parallèle qui sont des canaux rectangulaires longs et étroits en briques réfractaires. Chaque chambre possède une porte avant et une porte arrière amovibles (non représentées sur la figure), solidement fermées au cours du chargement de la chambre. La voûte de la chambre porte des trappes de chargement qui sont ouvertes lors du chargement du charbon et fermées pendant la carbonisation. Le charbon qui se trouve dans la chambre est chauffé par les fumées passant dans les trumeaux de chauffage situés entre les chambres. Les fumées chaudes résultent de la combustion du gaz de haut fourneau, du gaz de cokerie ou, moins souvent, du gaz à l'air. La chaleur des fumées sortant du trumeau de chauffage est utilisée dans les régénérateurs pour chauffer l'air et le combustible gazeux destinés au chauffage des fours à coke : cela améliore le rendement thermique du four. Le bon fonctionnement d'une chambre à coke suppose un chauffage uniforme de la charge de charbon. On l'obtient par une répartition uniforme des gaz chauffants dans le trumeau de chauffage

et par un choix correct des dimensions de la chambre. Pour bien répartir les gaz chauds, on sépare les trumeaux de chauffage par des parois verticales en une série de canaux. En régime permanent, la

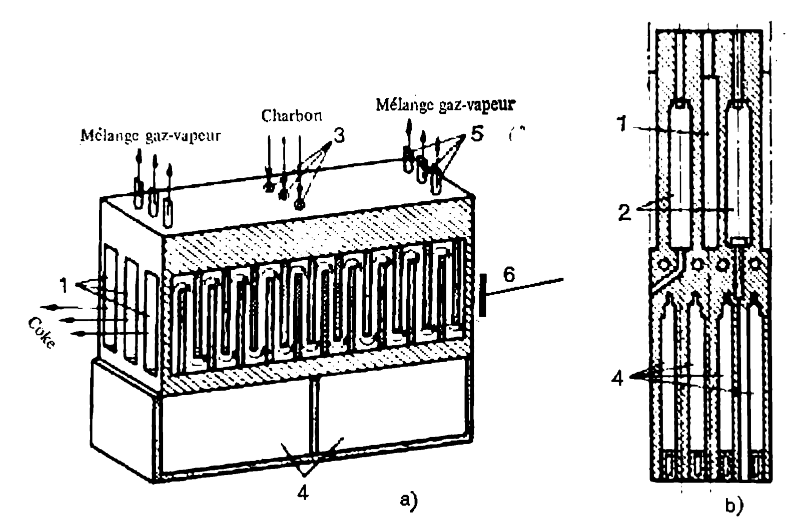


Fig. 89. Four à coke:

a — coupe suivant le trumeau de chauffage; *b* — coupe transversale d'une chambre; *1* — chambre; *2* — trumeau de chauffage; *3* — trappes de chargement; *4* — régénérateurs; *5* — tuyaux montants; *6* — défourneuse

quantité de chaleur Q transmise par unité de temps dans un four à chauffage indirect s'écrit:

$$Q = k_t F \Delta t \tag{8.5}$$

où k_t est le coefficient de transmission de chaleur, $kJ/(m^2 \cdot deg \cdot h)$;
F la surface d'échange de chaleur, m^2;
Δt la différence de température entre le gaz chauffant dans le canal de chauffage t_c et la charge de charbon t_{ch}.

Le coefficient de transmission de chaleur

$$k_t = 1/[(1/\alpha_1) + (\delta_1/\lambda_1) + (\delta_2/\lambda_2) + (1/\alpha_2)] \tag{8.6}$$

où α_1 et α_2 sont respectivement les coefficients de transmission de chaleur des gaz chauds à la paroi du four et de la paroi à la charge, $kJ/(m^2 \cdot deg \cdot h)$;
δ_1 l'épaisseur de la paroi, m;
δ_2 la demi-épaisseur de la charge, m;
λ_1 et λ_2 respectivement les coefficients de conductibilité thermique de la paroi et de la charge, $kJ/(m^2 \cdot deg \cdot h)$.

Pour améliorer le coefficient de transmission de chaleur, on procède, en plus des méthodes usuelles d'accroissement de α_1 et α_2, à

la réduction de l'épaisseur de la paroi de la chambre et de la couche de charbon. Normalement, l'épaisseur de la paroi en dina est de l'ordre de 0,1 m et la largeur de la chambre est prise égale à 400-410 mm. La surface d'échange de chaleur F dépend des dimensions de la chambre. La longueur de la chambre est limitée par la résistance stati-

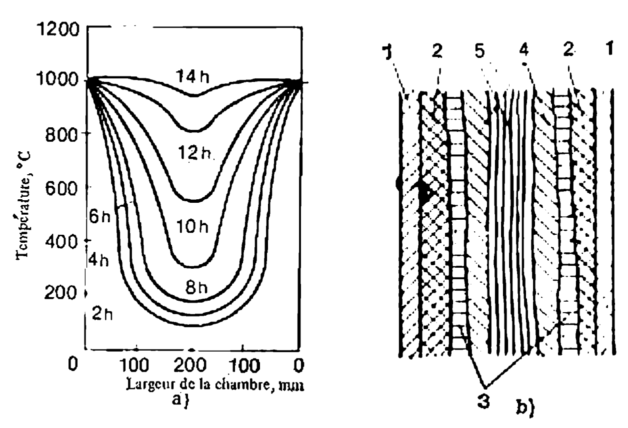


Fig. 90. Isochrones de répartition des températures sur la largeur de la chambre remplie de charge (*a*) et coupe de la chambre chargée (*b*) :
1 — parois de l'enceinte ; *2* — coke ; *3* — semi-coke ; *4* — charbon à l'état plastique ; *5* — charge non modifiée

que des trumeaux, la nécessité d'enlever la défourneuse et la barre servant à étaler la charge, la difficulté d'une répartition uniforme des gaz dans le trumeau de chauffage. La chambre est longue d'environ 14 m. La hauteur de la chambre est choisie de façon à assurer son chauffage uniforme. De ce point de vue, on obtient des résultats satisfaisants lorsque cette hauteur est voisine de 4,3 m. La chambre à coke étant un réacteur discontinu, la température de la charge varie en fonction du temps. La différence de température entre le gaz chauffant dans le canal de chauffage (t_c) et la charge de charbon (t_{ch}) varie en conséquence: $\Delta t = t_c - t_{ch}$. Immédiatement après le chargement du charbon dans la chambre, la température t_{ch} est faible, la valeur de Δt est élevée et la charge froide reçoit par unité de temps une grande quantité de chaleur: le charbon commence à se carboniser près des parois de la chambre, alors que les couches situées au milieu de la charge demeurent froides. Au fur et à mesure que t_{ch} monte, la quantité de chaleur transmise par unité de temps diminue, mais la température au milieu de la chambre augmente progressivement. La figure 90, *a* montre les isochrones (lignes de temps égal) de la répartition des températures dans le sens de la largeur de la charge. Si l'on considère l'état de la charge au cours de la carbonisation, on peut constater (fig. 90, *b*) que la couche la plus proche de la paroi est constituée du coke déjà formé. Plus loin, au

fur et à mesure que la température baisse des parois à l'axe central de la chambre, on trouve une couche de semi-coke, puis une couche de charbon à l'état plastique et, enfin, au centre de la chambre, de la charge qui n'a subi aucune modification. Avec le temps, la température s'égalise le long de la section, les couches mentionnées se déplacent vers l'axe de la chambre et, petit à petit, tout le charbon se transforme en coke. Ainsi, vu la variation de Δt en fonction du temps, la quantité de chaleur transmise des gaz chauds au charbon varie considérablement au cours de toute la durée de la carbonisation : on doit en tenir compte en déterminant cette durée. Si l'on considère la transmission de la chaleur comme un transfert de chaleur à travers une plaque, ce processus peut être décrit, sous une forme simplifiée, par l'équation

$$\tau = b^2 t_{ch}/(4at_c) \quad (8.7)$$

où τ est la durée de la carbonisation, h ;
b la largeur de la chambre, m ;
t_{ch} la température du charbon, °C ;
a le coefficient de conductibilité thermique, m^2/h ;
t_c la température dans le canal de chauffage, °C.

Si l'on pose, en conformité avec l'expérience pratique, $b = 0,4$ m ; $t_{ch} = 1100$ °C ; $t_c = 1400$ °C ; $a = 0,0024$ m^2/h, on aura, d'après la formule (8.7),

$$\tau = 0,4^2 \cdot 1100/(4 \cdot 0,0024 \cdot 1400) = 13 \text{ h}$$

Ce chiffre est en bon accord avec la figure 90, *a* où le temps nécessaire pour terminer la cokéfaction est de l'ordre de 13-14 h. La température des produits de combustion du gaz chauffant est donnée par la formule

$$t_c = \frac{Q_g + Q_{ph} - Q_{dis} - Q_{m.a}}{\bar{c}_p} \quad (8.8)$$

où Q_g est la chaleur de combustion du gaz, kJ/m^3 ;
Q_{ph} la chaleur apportée avec le gaz et l'air, kJ/m^3 ;
Q_{dis} la chaleur consommée pour la dissociation des produits de combustion, kJ/m^3 ;
$Q_{m.a}$ la chaleur dissipée dans le milieu ambiant, kJ ;
$\bar{c}_p$ la capacité calorifique moyenne des produits de combustion, $kJ/(m^3 \cdot K)$.

La température t_c ne doit pas excéder 1450 °C pour éviter la destruction des parois de la chambre.

Une des caractéristiques du fonctionnement d'un four à coke est son rendement thermique que l'on peut estimer à l'aide du bilan thermique simplifié (*Tableau 8*):

$$\eta_t = \frac{Q - (Q_4 - Q_5)}{Q} \quad (8.9)$$

Tableau 8

Bilan thermique simplifié d'un four à coke

Chaleur apportée	Chaleur dépensée
1° La chaleur de combustion du gaz Q_1 2° La chaleur apportée avec l'air, le gaz et la charge Q_2	1° La chaleur transmise dans la chambre Q_3 2° La chaleur évacuée avec les produits de combustion Q_4 3° La chaleur dissipée dans le milieu ambiant Q_5

où Q est la quantité totale de chaleur apportée dans la chambre ($Q = Q_1 + Q_2$).

La consommation spécifique de chaleur pour la carbonisation q (en kJ/kg) s'écrit:

$$q = V_g Q_1 / G \tag{8.10}$$

où V_g est le débit du gaz chauffant, m³/h;

G la quantité de charbon soumise à la carbonisation, kg/h.

Actuellement, on étudie les procédés de cokéfaction continue des charbons à gaz et peu collants. La mise en œuvre de cette méthode permettra d'utiliser tous les avantages des procédés continus et d'élargir les ressources en matières premières de la cokéfaction.

La *transformation du gaz de cokerie* évacué en permanence des fours à coke est réalisée suivant le schéma approché présenté fig. 91. Le gaz qui a une température de près de 800 °C est envoyé dans un collecteur où il est refroidi jusqu'à 70-90 °C par arrosage intense du collecteur avec de l'eau ammoniacale froide. Le mélange de gaz, vapeurs, eau et goudron condensé passe dans les séparateurs où il est soumis à la séparation densimétrique. Le goudron est collecté, une partie de l'eau ammoniacale est refroidie et sert à arroser le collecteur de gaz. Le reste de l'eau ammoniacale est traité par distillation pour en extraire l'ammoniac et les phénols entraînés par la vapeur d'eau. Le gaz traverse les réfrigérants où sa température baisse jusqu'à 30 °C et les filtres électrostatiques où il est débarrassé du brouillard de goudron. Dans le collecteur de gaz et dans les réfrigérants, l'ammoniac et le phénol contenus dans le gaz se dissolvent en partie lors de la condensation de la vapeur d'eau. L'ammoniac qui reste dans le gaz complètement dégoudronné est transformé en un engrais minéral — le sulfate d'ammonium — par interaction avec l'acide sulfurique. Pour le faire, le gaz préalablement réchauffé dans un échangeur de chaleur (afin d'accélérer le processus) est envoyé barboter dans de l'acide sulfurique (75 % de H_2SO_4) dans un saturateur. Pour séparer les hydrocarbures benzéniques, le gaz est d'abord refroidi avec de l'eau dans les réfrigérants de mélange direct. En le refroidissant, on élimine en même temps les gouttelettes

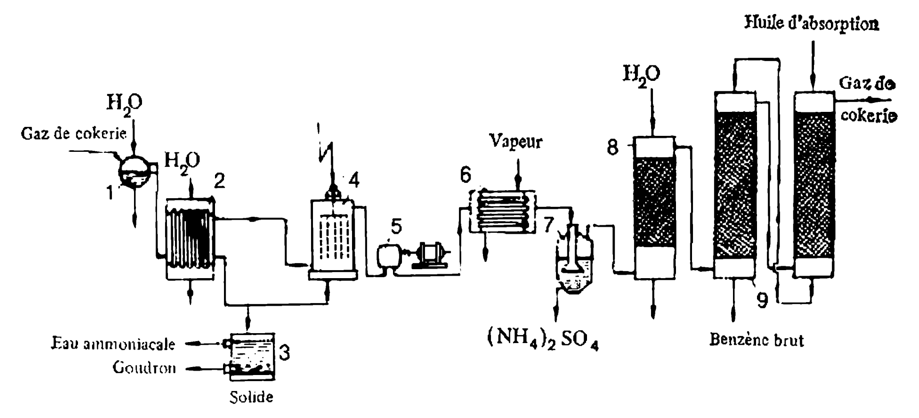


Fig. 91. Schéma du traitement du gaz direct de cokerie:
1 — collecteur de gaz ; *2* — régrigérant ; *3* — collecteur ; *4* — électrofiltre ; *5* — exhausteur ; *6* — réchauffeur ; *7* — saturateur ; *8* — réfrigérant ; *9* — scrubbers

d'acide sulfurique et on sépare le naphtalène solide. Le gaz refroidi est lavé à l'huile solaire ou à l'huile de houille dans une colonne de remplissage, les hydrocarbures benzéniques étant absorbés physiquement. La solution de benzène dans l'huile est distillée, ce qui donne du benzène brut et de l'huile absorbante régénérée.

Le gaz de cokerie ainsi traité et débarrassé du sulfure d'hydrogène et des autres composés du soufre sert le plus souvent à chauffer les fours à coke et les fours métallurgiques. Pourtant, il vaut mieux le séparer en fractions: éthylène, méthane, oxyde de carbone et hydrogène, pour utiliser ces substances de valeur en tant que produits de base de l'industrie chimique. Après avoir éliminé CO_2, par lavage sous vide par la soude caustique, on sépare le gaz en fractions par refroidissement poussé: le gaz est successivement soumis au refroidissement à contre-courant, à la condensation et à l'évaporation des fractions. Le froid est réutilisé et les fractions sont lavées à l'azote liquide.

Semi-cokéfaction. La pyrolyse à basse température des combustibles solides d'une qualité médiocre (houilles et lignites, schistes) portés à une température finale de 500-550 °C à l'abri de l'air dans les fours à chauffage interne ou externe est appelée *cokéfaction partielle* ou *semi-cokéfaction*. Les produits de semi-cokéfaction sont dits primaires à la différence des produits secondaires du procédé de cokéfaction. Le but de la semi-cokéfaction consiste à obtenir du combustible artificiel liquide et gazeux, transportable et d'une valeur plus élevée que le combustible de départ, ainsi que des matières premières pour l'industrie chimique.

Les produits directs de semi-cokéfaction sont semi-coke, goudron et gaz. Leurs proportions respectives sont fonction de la nature du combustible initial. Le *Tableau 9* présente les rendements et la

Tableau 9

Caractéristiques des produits de semi-cokéfaction de quelques combustibles solides

Caractéristiques	Combustible de départ		
	lignite (Ukraine)	houille (Tchéremkhovo)	schistes (Estonie)
1° Rendement en produits de semi-cokéfaction (% en masse) :			
semi-coke	54,6	73,8	66,6
goudron	17,1	10,0	22,7
gaz	19,0	6,4	8,3
eau pyrogénique	9,3	9,8	2,4
2° Composition fractionnée du goudron (% en masse) :			
hydrocarbures saturés	26,8	9,6	
huiles neutres	59,9	48,5	81,1
acides carboxyliques	1,8	1,1	1,1
phénols	9,6	19,5	7,6
bases pyridiques		2,7	
produits de masse moléculaire élevée	1,9	18,6	10,2
3° Composition du gaz (% en volume) :			
CO_2	42,4	12,5	21,6
C_mH_n	7,8	7,6	8,2
CO	11,5	7,6	11,3
H_2	14,8	18,0	19,0
C_nH_{2n+2}	18,6	50,0	15,0
N_2	4,9	4,3	4,9
4° Rendement en gaz (m^3 par tonne de combustible)	165,0	78,0	42,1
5° Pouvoir calorifique du gaz (kJ/m^3)	15 500	27 200	32 200

composition des produits de semi-cokéfaction pour quelques combustibles initiaux différents.

Le *semi-coke* est un produit fragile faiblement agglutiné, comportant jusqu'à 10 % de matières volatiles, très réactif et riche en cendres. On l'applique comme une source de chaleur locale et comme un constituant du mélange destiné à la cokéfaction. Le gaz de carbonisation à basse température possède une chaleur de combustion élevée. C'est un bon combustible riche en énergie et aussi un bon produit de base pour l'industrie chimique grâce à sa teneur élevée en composés non saturés, oxyde de carbone et hydrogène.

Le *goudron*, surtout celui de schiste, fournit combustibles pour moteur, solvants et monomères organiques très divers séparés par distillation directe ou par transformation destructive du goudron (différentes formes du craquage).

Pendant la longue période où le pétrole et le gaz naturel ont servi de source principale d'énergie et de matières premières pour l'indus-

trie chimique, la semi-cokéfaction a stagné, car ses produits n'étaient pas compétitifs vis-à-vis du pétrole. Aujourd'hui, lorsqu'on recherche des sources d'énergie que l'on pourrait substituer au pétrole et au gaz naturel, la semi-cokéfaction peut retrouver une importance considérable, surtout dans les installations énergotechnologiques où l'on combine la fabrication de produits de base et la combustion en vue d'obtenir de l'énergie. Les installations de semi-cokéfaction combinées à des centrales électriques ou à des chaufferies industrielles peuvent fournir du semi-coke à brûler et fabriquer des combustibles gazeux et liquides, ainsi que des matières premières chimiques, à partir du gaz et du goudron de semi-cokéfaction. Ce procédé est singulièrement prometteur là où on utilise des charbons pauvres bon marché.

Un exemple de la transformation d'un combustible avec la valorisation complète de tous ses constituants est fourni par la semi-cokéfaction des schistes baltes. Ce procédé donne un combustible de qualité: gazeux et liquide pour moteur et, en plus de cela, solvants, résines époxy d'imprégnation, ramolissants pour mélanges de caoutchouc et beaucoup de composés chimiques individuels.

Les réacteurs de semi-cokéfaction sont des fours à chauffage direct et à agent caloporteur solide ou utilisant comme fluide caloporteur le gaz ou la vapeur d'eau. L'agent caloporteur solide est le plus efficace: c'est du coke ou du semi-coke porté à 700-800 °C. Cette technique présente l'avantage d'assurer une bonne intensité de l'échange de chaleur et d'éviter la dilution du mélange gaz-vapeur obtenu qui se produit au contact des agents caloporteurs gazeux.

Une des versions les plus simples d'utilisation énergotechnologique d'un combustible par semi-cokéfaction à caloporteur solide est montrée fig. 92. Ici, l'installation de semi-cokéfaction est combinée avec un générateur de vapeur. Le combustible broyé (charbons pauvres, schistes) est préalablement séché et porté à une température n'excédant pas 350-400 °C par les fumées provenant du foyer du générateur de vapeur. En traversant un cyclone où il est dépoussiéré, le combustible passe dans le réacteur de semi-cokéfaction où l'on charge en même temps un agent caloporteur solide à grains fins: du semi-coke porté à 700-800 °C. Dans le réacteur, le combustible solide est pyrolysé en couche mobile dense de matière brute et d'agent caloporteur à 550-600 °C. Le procédé se déroule rapidement grâce à la grande surface de contact des phases et à leur agitation. Le mélange gaz-vapeur issu de la pyrolyse (il renferme le gaz de semi-cokéfaction et du goudron primaire) traverse quelques tuyaux de branchement locaux, puis est réuni dans un conduit général et évacué du réacteur vers l'épuration, la condensation et le traitement ultérieur. Le semi-coke forme un lit dense qui descend vers le bas du réacteur de semi-cokéfaction, d'où un transporteur à vis l'envoie dans un foyer à jet d'air où sa température monte jusqu'à 800-1000 °C par suite de la combustion d'une partie du semi-coke dans

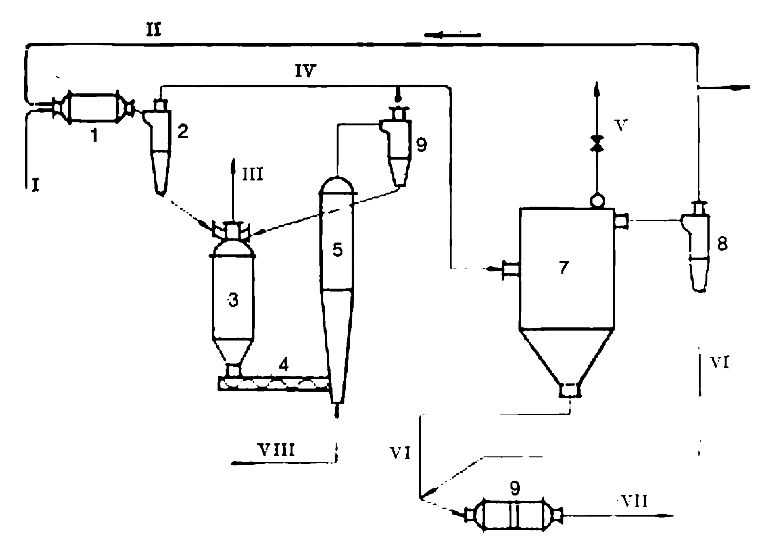


Fig. 92. Schéma de la semi-cokéfaction à caloporteur solide:
1 — préchauffeur de combustible réduit; *2*, *6* et *8* — cyclones; *3* — réacteur de semi-cokéfaction; *4* — vis; *5* — foyer à jet d'air; *7* — chaudière à vapeur; *9* — broyeur à cendres; *I* — combustible réduit; *II* — fumées; *III* — produits de semi-cokéfaction (mélange gaz-vapeur) vers le traitement; *IV* — fumées et poussières combustibles; *V* — vapeur d'eau vers la turbine; *VI* — cendre; *VII* — cendre réduite pour la fabrication du ciment; *VIII* — soufflage d'air

le courant d'air soufflé. Le mélange gaz-poussière va du foyer dans le cyclone, d'où les particules les plus grosses de l'agent caloporteur retournent dans le réacteur et les fumées chargées de semi-coke pulvérulent sont envoyées dans le foyer du générateur de vapeur. On y envoie également les gaz renfermant de la poussière de semi-coke du réacteur de semi-cokéfaction et du cyclone.

Gazéification. Ces dernières années, la gazéification acquiert une importance particulière en tant qu'une source d'énergie et de matières premières chimiques. Il y a 20-30 ans beaucoup d'installations de gazogène ont été arrêtées, les usines et les centrales électriques utilisant du gaz naturel. Aujourd'hui, dans le monde entier on place un grand espoir dans la gazéification des charbons pauvres, espérant en tirer, sans trop de frais, du combustible gazeux et des sous-produits chimiques: gaz de synthèse, gaz réducteurs, hydrogène. On étudie de nouveaux procédés efficaces de gazéification des combustibles solides par utilisation de la chaleur des réacteurs atomiques.

On peut soumettre à la gazéification n'importe quel combustible solide: tourbe, charbons pauvres, schistes, semi-coke, déchets de coupe et ainsi de suite. Au cours de la gazéification effectuée dans les réacteurs dits gazogènes, la masse organique du combustible se transforme en gaz de gazogène. Le résidu solide de la gazéification

est la partie minérale du combustible (la cendre). Suivant la destination du gaz de gazogène, on applique différents types de soufflage et on obtient du gaz d'une composition déterminée (*Tableau 10*).

Tableau 10

Composition approchée des gaz de gazogène

Soufflage	Gaz de gazogène	Composition du gaz, % en volume					Pouvoir calorifique du gaz, kJ/m³
		CO	H_2	CO_2	CH_4	N_2	
Air	à l'air	30	5,0	4,0	1,0	60	4 950
Vapeur d'eau	à l'eau	36	50	8,0	—	6,0	10 000
Air + vapeur d'eau	mixte	30	16	4,0	2,0	48	6 300
Vapeur d'eau + + oxygène [1]	de ville	66	31	1,0	1,0	1,0	9 850

[1] Ces données sont relatives à la gazéification du semi-coke de houille sous pression.

On peut constater que les principaux constituants de valeur des gaz de gazogène sont oxyde de carbone et hydrogène : matière première pour synthèses chimiques et combustible gazeux. C'est le gaz à l'eau et le gaz de ville qui renferment le plus de gaz de synthèse (mCO + nH$_2$). La gazéification des combustibles solides est un procédé hétérogène qui comporte la diffusion, l'échange de masse et les réactions chimiques suivantes [1]:

Soufflage d'air

$$C + O_2 = CO_2 - 395\ \text{kJ} \quad \text{(a)}$$

$$2C + O_2 = 2CO - 218\ \text{kJ} \quad \text{(b)}$$

Soufflage de vapeur d'eau

$$C + H_2O = CO + H_2 + 136\ \text{kJ} \quad \text{(c)}$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 + 89{,}8\ \text{kJ} \quad \text{(d)}$$

La concentration des constituants du mélange gaz-vapeur dans un générateur de gaz à l'eau dépend aussi de l'équilibre de la réaction secondaire

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 - 43\ \text{kJ} \quad \text{(e)}$$

Dans le cas parfait (gazéification du carbone pur), le gaz à l'eau contient 50 % de H_2 et 50 % de CO. La gazéification à la vapeur nécessite un apport constant de chaleur dans le réacteur pour réaliser la réaction endothermique principale de formation du gaz à l'eau.

[1] En analysant les processus de gazéification, on considère usuellement l'interaction du carbone pur avec les agents de gazéification. Pratiquement, tous les combustibles renferment des hydrocarbures.

Le vent de soufflage est un mélange air-vapeur d'eau ou oxygène-vapeur d'eau :

$$2C + O_2 = 2CO - 218{,}5 \text{ kJ} \tag{f}$$

$$C + H_2O = CO + H_2 + 136 \text{ kJ} \tag{g}$$

Quand le vent de soufflage est un mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, le gaz de gazogène se voit enrichir, grâce à l'absence de l'azote, en constituants précieux : CO et H_2 (v. le *Tableau 10*). En plus des réactions primaires de base, on voit se produire, dans le gazogène, des réactions secondaires, dont les essentielles sont :

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + \Delta H \tag{h}$$

$$CO_2 + C = 2CO - \Delta H \tag{i}$$

$$2CO + C_2 = 2CO_2 + \Delta H \tag{j}$$

Si on élève la pression, les réactions secondaires qui s'accompagnent d'une diminution de volume produisent des quantités considérables de méthane :

$$C + 2H_2 = CH_4 - 87{,}5 \text{ kJ} \tag{k}$$

$$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ} \tag{l}$$

L'équilibre de la plupart des réactions se déroulant lors de la gazéification des combustibles solides et en particulier celui des réactions endothermiques de formation du gaz de synthèse dans les conditions de fonctionnement des gazogènes (900 à 1100 °C, 10 MPa) est déplacé dans le sens de la formation des produits finis. Le régime de la gazéification est donc déterminé, pour l'essentiel, par la cinétique des étapes diffusionnelles et chimiques. A une température supérieure à 1000 °C, la vitesse des réactions primaires de gazéification est élevée, ce qui permet d'affirmer, d'une façon approchée, que le processus relève du domaine de diffusion. Dans une approche plus stricte, on doit tenir compte de la cinétique chimique, car la vitesse des réactions de gazéification n'est pas toujours la même.

La vitesse de la réduction de CO_2 en CO (réaction i) s'exprime par l'équation

$$-\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = \frac{k_2 C_{CO_2} S_{sp}}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{CO_2}} \tag{8.11}$$

où C_{CO_2} est la concentration de CO_2 à la surface du carbone ;
S_{sp} la surface réagissante du carbone dans l'unité de volume du combustible ;
k_1 la constante de vitesse de la formation du composé de surface ;
k_2 la constante de vitesse de la décomposition du composé de surface libérant CO.

La vitesse de l'interaction carbone-vapeur d'eau se traduit par la formule suivante, analogue à (8.11):

$$u = \frac{dG_C}{d\tau} = \frac{k_1 p_{H_2O}}{1 + K p_{H_2} + k_1 p_{H_2O}} \qquad (8.12)$$

$\frac{dG_C}{d\tau}$ étant la vitesse de procédé exprimée en unités de masse de carbone réagissant par unité de temps;

k_1 la constante de vitesse de la réaction (c);

K la constante d'équilibre adsorption-désorption de l'hydrogène.

Il découle de l'équation (8.12) que la réaction (c) a un ordre fractionnaire et que sa vitesse est freinée par la désorption de l'hydrogène de la surface du charbon. On peut donc considérer que le procédé de gazéification appartient au domaine de transition. Si l'on veut l'intensifier, on devra donc recourir aux méthodes accélérant aussi bien les réactions chimiques que les étapes de diffusion. On accélère les réactions chimiques en appliquant les hautes températures (1000—1100 °C) et une pression élevée (jusquà 10 MPa) qui contribue à augmenter la concentration des substances gazeuses dans le volume réactionnel. Afin d'intensifier les étapes de diffusion et d'échange de masse, on augmente la vitesse de soufflage et on emploie les réacteurs qui assurent la plus grande surface de contact des phases et leur mélange. Les gazogènes les plus intensifs et les plus prometteurs sont ceux à lit fluidisé de particules fines de combustible qui permettent, de plus, d'utiliser un combustible pauvre et bon marché (bris de charbon ou de schiste).

Un gazogène à lit fluidisé est analogue à un four du même type (cf. le *Chapitre 10*, fig. 115). On emploie également des gazogènes à lit filtrant de combustible solide en mottes qui ressemblent à un four à cuve (cf. le *Chapitre 5*, fig. 51). Dans tous les procédés de gazéification, le soufflage est fait dans la partie inférieure de l'appareil, le combustible est chargé par le haut, les cendres sont évacuées de la grille à l'état fondu ou solide et les gaz produits sortent de la partie supérieure du gazogène. Le réacteur marche en continu.

Le schéma technologique et le régime de la gazéification dépendent de la destination de la station et de la composition préfixée. Les nouveaux procédés de gazéification peuvent servir à a) gazéifier les combustibles solides à teneur élevée en soufre avec élimination des composés sulfurés par traitement thermique, avant de les brûler dans les centrales thermoélectriques; b) obtenir des matières premières chimiques: hydrogène, gaz réducteurs et gaz de synthèse; c) obtenir les gaz remplaçant le gaz naturel et possédant une chaleur de combustion élevée (près de 35 000 kJ/m^3). Le meilleur avenir attend la gazéification des combustibles solides peu chers pour approvisionner les régions éloignées des gisements de gaz naturel et des gazoducs. L'épuration des gaz de chauffage qui précède leur com-

bustion satisfait aux exigences de la protection de l'atmosphère contre la pollution par le dioxyde de soufre et les cendres.

La préparation de l'hydrogène, du gaz de synthèse et des gaz réducteurs a une bonne perspective, car le coût de ces procédés est comparable à celui de la préparation des matières premières chimiques à partir du gaz naturel. Les gaz de gazogène transformés en produits de base de l'industrie chimique doivent contenir le moins possible de CO_2 (oxydant) et d'azote (poids mort). A cette fin, la gazéification est conduite sous pression avec soufflage d'oxygène mélangé de vapeur d'eau. On met au point la fabrication de grands volumes de méthanol — combustible écologiquement inoffensif et matière première chimique importante — à partir du gaz de synthèse produit par gazéification des combustibles solides. On se propose de substituer le méthanol aux produits pétroliers utilisés comme sources d'énergie.

Un procédé intéressant avait été suggéré déjà par D. Mendéléev : c'est la gazéification souterraine de la houille réalisée dans un gazogène souterrain sans qu'on ait à monter la houille à la surface, c'est-à-dire en évitant les travaux miniers bien durs. Un autre avantage de ce procédé consiste à préserver le terrain dont le découpage n'est plus nécessaire. On fore quelques trous en direction du banc houiller, distancés de 25 à 30 m, puis on relie ces trous par un canal de gazéification passant à l'intérieur du banc houiller. Une partie des trous forés servent à souffler l'air, les autres à évacuer les gaz qui se forment. Le gazogène souterrain est donc un système de puits d'injection d'air et d'évacuation de gaz, liés par le fond à l'aide d'un canal de réaction. Le principal défaut des procédés existants à soufflage d'air est la basse teneur du gaz obtenu en hydrogène et en oxyde de carbone (12-16 % de H_2 et 6-10 % de CO), d'où un pouvoir calorifique peu élevé : 3000 à 4000 kJ/m^3. Tout ce qu'on peut faire de ce gaz, c'est le brûler dans les centrales thermoélectriques que l'on combine avec les stations de gazéification souterraine. On pourra élever la teneur de ce gaz en composants de valeur par application du soufflage d'oxygène ou d'un mélange oxygène-vapeur et par perfectionnement des systèmes de gazéification souterraine.

Hydrogénation de la houille. On soumet à l'hydrogénation la lignite, la houille, les schistes et les autres combustibles solides pour en tirer directement du combustible liquide artificiel, substitut des produits pétroliers. La méthode consiste à rompre les liaisons intra et intermoléculaires peu résistantes dans la masse organique de la houille soumise à l'action de l'hydrogène sous haute pression, à température élevée et en présence de catalyseurs. Les composés macromoléculaires organiques de la houille se transforment, dans ces conditions, en hydrocarbures à bas poids moléculaire. L'action de la température et de la pression élevées conduit à la formation d'une phase liquide qui est ensuite hydrogénée : les molécules se dissocient et fixent l'hydrogène. En plus des réactions primaires d'hydrogéna-

tion, au cours de ce processus il y a hydrogénation des composés renfermant du soufre, de l'oxygène et de l'azote. On obtient finalement un mélange d'hydrocarbures légers à faible teneur en S, O et N, ces éléments étant éliminés sous forme de H_2S, H_2O et NH_3.

Les températures appliquées sont comprises entre 380 et 550 °C et les pressions entre 20 et 70 MPa. Les catalyseurs utilisés sont des compositions à base de MoS_3, fer, chrome et autres métaux additionnés de promoteurs divers. En faisant varier les paramètres technologiques de l'hydrogénation (T, p, τ) et en choisissant les catalyseurs appropriés, on peut obtenir tels ou tels produits finis. Autrefois, pour fabriquer du combustible liquide pour moteur, on conduisait le procédé en plusieurs étapes: d'abord on procédait à l'hydrogénation en phase liquide dans un réacteur, sous pression à 380-400 °C, où l'on envoyait un mélange de combustible de départ et de catalyseur dispersé dans le produit liquide d'hydrogénation, ainsi que de l'hydrogène. Cette opération aboutit à une fraction large d'huile moyenne, dont on élimine les phénols avant de la soumettre de nouveau à une hydrogénation, cette fois en phase vapeur à 400-500 °C et sous 30-60 MPa dans un réacteur à lit fluidisé de catalyseur. Les produits finis sont l'essence et un gaz combustible contenant des hydrocarbures légers.

La fabrication du combustible liquide par une hydrogénation à deux étages, faisant intervenir des pressions élevées, consommant beaucoup d'hydrogène et dont les produits secondaires et les déchets ne sont pas utilisés est bien peu rentable. En mettant au point les nouveaux procédés d'hydrogénation de la houille en circuit fermé, visant à obtenir du combustible liquide, on s'efforce de minimiser la consommation d'hydrogène, d'utiliser au maximum tous les constituants de la matière brute, d'employer des catalyseurs très actifs pour pouvoir diminuer la pression et la température de l'hydrogénation, etc.

On peut également effectuer l'hydrogénation en vue de préparer du gaz à pouvoir calorifique élevé, analogue au gaz naturel. Ce procédé, dit *gazéification hydrogénante de la houille*, est réalisé dans les conditions qui répondent à la transformation le plus complète possible de la partie organique du combustible solide en hydrocarbures légers gazéiformes: la température est de l'ordre de 500 à 750 °C, la pression d'hydrogène atteint 3,5 à 5 MPa, les catalyseurs employés favorisent la formation du méthane. Une partie du méthane obtenu est transformée en gaz de synthèse et hydrogène par conversion en présence de vapeur d'eau. L'hydrogène est recyclé. Le gaz restant est un bon combustible et une matière première chimique. La conversion du méthane peut utiliser la chaleur perdue d'un réacteur nucléaire où la température du caloporteur est voisine de 950 °C.

8.4. Transformation des combustibles liquides (du pétrole et des produits pétroliers)

Les procédés de transformation du pétrole et des gaz sont principalement destinés à fournir des combustibles, des lubrifiants et des hydrocarbures bruts pour l'industrie pétrochimique. Usuellement, on réunit plusieurs productions différentes qui utilisent le pétrole et ses produits en qualité de matières premières.

Composition et propriétés du pétrole et des produits de son traitement. Le pétrole est un mélange organique complexe qui renferme principalement des hydrocarbures paraffiniques (alcanes), naphténiques (cyclanes) et aromatiques. Les hydrocarbures paraffiniques sont le mieux représentés dans le pétrole : des composés gazeux inférieurs (CH_4 à C_5H_{12}) aux paraffines solides dissoutes dans les hydrocarbures liquides. Quant aux hydrocarbures naphténiques, le pétrole contient surtout des cyclohexanes et des cyclopentanes. Les hydrocarbures aromatiques (benzène et ses homologues) sont moins abondants dans les pétroles que les hydrocarbures saturés et naphténiques.

En plus des hydrocarbures, les pétroles contiennent, en faible quantité, des composés oxygénés, sulfurés et nitrés dont les plus intéressants, sur le plan pratique, sont les composés oxygénés du pétrole : acides naphténiques qui, en présence d'alcalis, forment des sels solubles dans l'eau, dits *savons*. Une autre catégorie des composés oxygénés et sulfurés est celle des résines et asphaltes dont le taux peut atteindre 10 à 20 % dans les pétroles « résineux ». Les substances minérales du pétrole sont constituées par l'eau (souvent sous forme d'émulsions stables) et les cendres. La composition chimique du pétrole détermine ses propriétés physiques : masse volumique, point d'ébullition, pouvoir calorifique, importantes du point de vue du raffinage du pétrole et de l'utilisation des produits pétroliers.

Le pétrole est un liquide inflammable, visqueux et huileux, d'une odeur spécifique et d'une couleur virant du jaune clair au brun foncé. Il est plus léger que l'eau : la masse volumique de la plupart des pétroles est comprise entre 830 et 970 kg/m^3 ; son point de congélation varie entre +10 (pétrole riche en paraffines solides) et —20 °C, parfois moins. Les limites de distillation (points initial et final de distillation) caractérisent la composition fractionnée d'un pétrole. Le pouvoir calorifique du pétrole varie entre 39 800 et 44 000 kJ/kg.

La transformation du pétrole fournit combustibles liquides et gazeux, huiles de graissage, solvants, paraffine, cérésine, vaseline, hydrocarbures individuels. Les résidus à point d'ébullition élevé servent de combustible pour chaudières. Le combustible pour moteur et les huiles de graissage sont les produits pétroliers les plus importants. Suivant la destination du combustible, on distingue essences, combustibles pour tracteur, diesel-oils et carburéacteurs.

Les *essences* (*carburants*) brûlent dans les moteurs à piston utilisant le principe de la combustion interne, dont sont équipés les

moyens de transport les plus répandus (avions, autos, motos). Les performances d'une essence dépendent avant tout de sa composition fractionnée, de la tension de vapeur saturante, de la stabilité chimique et du pouvoir indétonant. La composition fractionnée montre les proportions respectives des différentes fractions caractérisées par un intervalle déterminé de températures de distillation pour une fraction donnée, quand l'essence est distillée entre 25 et 200 °C.

Le *pouvoir indétonant* est la caractéristique qualitative la plus importante d'un carburant. La puissance et le rendement du moteur à explosion sont une fonction directe du taux de compression du mélange air-essence à l'instant précédant l'inflammation. Le taux de compression se trouve limité par le pouvoir indétonant de l'essence: sa stabilité à la détonation qui est une combustion explosive provoquant une diminution de la puissance, une consommation élevée de carburant et une usure prématurée du moteur. On caractérise le pouvoir indétonant des essences à l'aide de l'*indice d'octane*: plus cet indice est élevé, plus l'essence est indétonante. Pour déterminer l'indice d'octane, on compare le taux de compression de l'essence testée et celui d'un mélange de référence composé d'isooctane (dont l'indice d'octane est pris égal à 100) et de *n*-heptane (indice d'octane nul). Si l'essence testée se comporte comme un mélange constitué de 80 % d'isooctane et de 20 % de *n*-heptane, son indice d'octane vaut 80.

Les essences les plus détonantes (à petit indice d'octane) sont celles qui renferment beaucoup d'alcanes normaux (c'est le cas des essences directes). La présence d'hydrocarbures à chaîne ramifiée et d'aromatiques améliore l'indétonance d'une essence (telles les essences de craquage). On dispose de plusieurs procédés pour élever l'indice d'octane d'un carburant: en modifiant sa composition en hydrocarbures au cours de la transformation (différents craquages); en additionnant l'essence de diverses substances à indice d'octane élevé (isooctane, triptane, cumène) et d'antidétonants divers. L'additif antidétonant le plus utilisé est le plomb tétraéthyle $Pb(C_2H_5)_4$. On l'applique mélangé de bromure d'éthyle et de monochloronaphtalène. L'indice d'octane d'un kilogramme d'essence additionné de 4 ml de ce mélange passe de 70 à 80.

Le combustible pour tracteurs se compose principalement de *kérosène* caractérisé par les mêmes constantes que l'essence. Son indice d'octane ne doit pas être inférieur à 40.

Les *diesel-oils*: gas-oil, kérosène, mélange kérosène-huile solaire, se distinguent par leur composition fractionnée étroite : ils distillent entre 210 et 350 °C. On les emploie dans les moteurs à combustion interne avec allumage par compression.

Le *combustible pour chaudière* est constitué de résidus à point d'ébullition élevé, le plus souvent les résidus de craquage. On l'utilise pour chauffer des chaudières à vapeur des centrales thermoélectriques, des groupes propulsifs des navires, et ainsi de suite.

La *fraction kérosène* (*carburéacteur*), riche en hydrocarbures paraffino-naphténiques qui conditionnent sa bonne stabilité chimique, sa chaleur de combustion élevée et l'absence de calamine, est employée comme constituant de base des combustibles pour les moteurs à réaction aérothermiques.

Les *huiles de graissage* sont un mélange d'hydrocarbures macromoléculaires (paraffiniques, naphténiques, aromatiques) avec une proportion peu importante de résines et asphaltes. Suivant leur destination, les huiles sont classées en huiles pour moteurs d'avion, d'auto ou Diesel; huiles industrielles: pour cylindres, à broches, pour machines; huiles spéciales.

Techniques et appareils. Les méthodes utilisées pour traiter le pétrole sont physiques et chimiques. Les premières utilisent les différences des propriétés physiques des constituants du pétrole: des points d'ébullition et de cristallisation, des solubilités, etc. La *distillation directe* du pétrole est un procédé physique. Les méthodes chimiques sont fondées sur la décomposition des hydrocarbures et leurs transformations destructives poussées sous l'effet de la haute température et des catalyseurs. Le *craquage* sous ses différentes formes en est un exemple.

L'appareillage type des raffineries modernes assure le chauffage du pétrole et la séparation du mélange de vapeurs en différentes fractions. Il s'agit d'ensembles d'appareils complexes qui comportent fours tubulaires destinés au chauffage, colonnes de rectification et appareils de craquage.

Le *four tubulaire à combustion sans flamme* de construction moderne (fig. 93) possède au centre une chambre à convection avec les tubes *6*. Autour de cette chambre, sur la sole, près des parois *3*, *7* et au niveau de la voûte du four se trouvent les tubes chauffés par rayonnement *1*, *2*, *5*. Les parois du four portent les brûleurs céramiques *4* où le combustible gazeux brûle sans flamme. Les plaques céramiques des brûleurs portées à haute température chauffent par rayonnement les tubes *1*, *2*, *5*. Les fumées sortant des brûleurs traversent la chambre à convection en chauffant ses tubes. Un tel système permet d'utiliser le maximum de la chaleur pour chauffer le pétrole et les produits pétroliers qui traversent d'abord les tubes *6*, puis ceux de la zone de rayonnement.

Pour intensifier la distillation du pétrole, on augmente la zone de rayonnement des fours tubulaires. La surface des tubes de cette zone F_r (m^2) est donnée par la formule

$$F_r = Q_r/\sigma_r \quad (8.13)$$

La surface des tubes soumis au chauffage par convection F_c s'écrit:

$$F_c = Q_c/(k_t \Delta t_{moyen}) \quad (8.14)$$

où Q_r et Q_c sont les quantités de chaleur transmises par unité de temps à travers les parois des tubes, respectivement par rayonnement et par convection, kJ/h;

Δt_{moyen} la différence moyenne logarithmique entre les températures du produit brut et des gaz chauffants, °C;

σ_r la contrainte thermique des tubes valant ordinairement près de 60 000 kJ/(m²·h);

k_t le coefficient de transmission de chaleur qui vaut entre 85 et 170 kJ/(m²·h·K).

La *colonne de rectification* est conçue de façon à alterner plusieurs fois la vaporisation du liquide et la condensation de la vapeur,

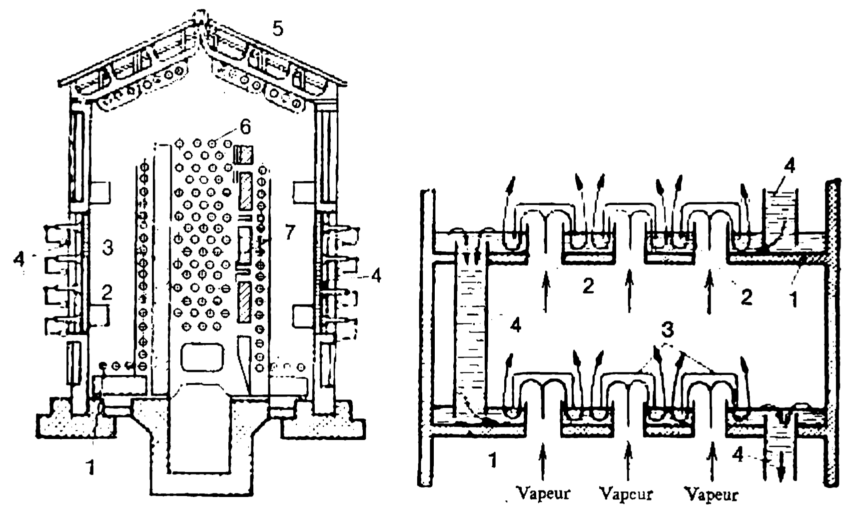


Fig. 93. Four tubulaire à combustion sans flamme

Fig. 94. Construction et fonctionnement d'une colonne de rectification à plateaux

ce qui permet de séparer le pétrole et les produits pétroliers en fractions isolées suivant leur température d'ébullition. La raffinerie utilise le plus souvent les colonnes à plateaux à calottes.

C'est un haut cylindre en acier muni d'un revêtement calorifuge et divisé par des plateaux horizontaux (fig. 94). Les plateaux *1* possèdent un grand nombre d'ouvertures (pour le passage de la vapeur) avec les tubulures saillantes (cheminées) *2* coiffées de cloches (calottes) *3*. Les tubes de vidange *4*, disposés à la périphérie des plateaux, assurent l'évacuation des fractions liquides.

Les *caisses de catalyse* des procédés de craquage catalytique peuvent présenter des conceptions différentes qui dépendent, pour l'essentiel, de la méthode d'application du catalyseur et de la technique employée pour le régénérer. On utilise des appareils à lit filtrant, à lit fluidisé ou à lit mobile de catalyseur. En plus de ces appareils

principaux, les installations de craquage sont munies d'un grand nombre d'échangeurs de chaleur, condenseurs, récepteurs, etc.

La *préparation du pétrole* constitue la première étape de son traitement. Il s'agit tout d'abord de débarrasser le pétrole brut de ses diverses impuretés. On en élimine les gaz dissous, l'eau formant avec le pétrole des émulsions stables, les sels minéraux et les impuretés mécaniques: sable et argile. Les gaz associés au pétrole sont désorbés par abaissement de pression. Les hydrocarbures les plus légers du pétrole qui se dégagent avec les gaz associés (gazoline), en sont séparés par absorption à l'aide d'huiles absorbantes ou par adsorption sur charbon actif.

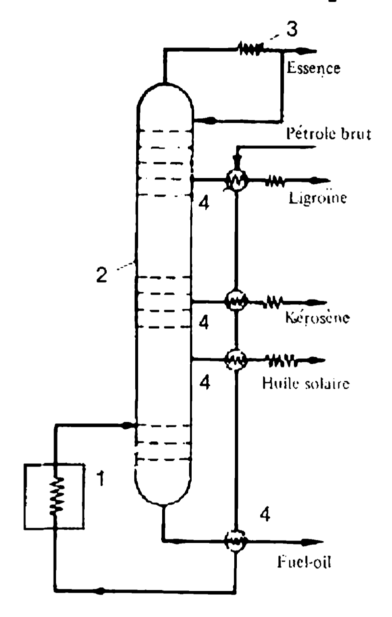


Fig. 95. Schéma d'une installation de distillation du pétrole

On élimine l'eau par décantation prolongée (en séparant en même temps les impuretés mécaniques) ou, plus souvent, par différentes techniques de destruction des émulsions stables. Les émulsions de pétrole sont rompues par chauffage en présence de désémulsifiants: agents tensioactifs tels que sels de sodium d'acides naphténiques. Les sels dissous et l'eau restante (les émulsions les plus stables) sont éliminés par procédés électriques: déshydratation associée à l'extraction du sel par voie électrique. On fait passer un film de pétrole chauffé à travers un appareil à champ de courant alternatif de haute intensité. L'émulsion se rompt alors et l'eau salée se sépare du pétrole.

La *distillation directe* du pétrole est la première phase de sa transformation. Le pétrole se trouve séparé en fractions ayant des points d'ébullition différents: essence, ligroïne, lampant, gas-oil et fuel-oil. Redistillé sous vide, le fuel-oil se sépare en distillats nécessaires pour obtenir les huiles de graissage et un résidu lourd résineux: goudron de pétrole.

La figure 95 présente le schéma de principe d'une installation de distillation du pétrole et des produits pétroliers. Le pétrole est porté à 170-175 °C par la chaleur des distillats refroidis dans les échangeurs *4* avant de pénétrer dans le four tubulaire *1* où sa température monte jusqu'à 300-350 °C. Le mélange vapeur-liquide sortant du four est envoyé dans la partie inférieure de la colonne de rectification *2* où les différentes fractions sont vaporisées par baisse de pres-

sion et séparées du résidu liquide à point d'ébullition élevé, le fuel-oil. Les fractions vaporisées sont rectifiées et montent du bas vers le haut de la colonne. Les fractions condensées (distillats) sont prélevées sur la hauteur de la colonne, refroidies dans les échangeurs *4* et les réfrigérants à eau *3*. En haut de la colonne on prélève les vapeurs d'essence qui se liquéfient dans le réfrigérant *3*. Une partie de l'essence liquide retourne dans la colonne pour l'arrosage.

L'essence de distillation directe se compose essentiellement d'hydrocarbures paraffiniques et naphténiques, d'où son bas indice d'octane : près de 50.

Le *craquage du pétrole et des produits pétroliers* peut être thermique ou catalytique. Ses principaux produits sont les essences de craquage, les gaz de craquage et le coke.

Le *craquage thermique* auquel on soumet les fractions allant de la ligroïne au fuel-oil est conduit à 470-540 °C et sous une pression élevée de 6 MPa.

La *pyrolyse* est un craquage à haute température dont le but principal est l'obtention de l'éthylène et d'autres oléfines dans un large intervalle de températures — de 600 à 1200 °C — suivant la matière brute utilisée (hydrocarbures paraffiniques gazeux, gazoline, lampant, gas-oil).

Le chimisme du craquage est complexe. Les hydrocarbures qui composent la matière première entrent en différentes réactions consécutives ou parallèles : décomposition, déshydrogénation et hydrogénation, polymérisation, condensation, cyclisation, désalkylation. Ce processus complexe qui comporte décomposition et synthèse, aboutit à des modifications qualitatives et quantitatives des produits soumis au craquage. On peut pourtant dégager certaines lois qui régissent la transformation de groupes isolés d'hydrocarbures. A haute température, les hydrocarbures paraffiniques sont surtout décomposés par rupture de liaisons C—C. La décomposition et le déplacement simultané des atomes d'hydrogène aboutissent à la formation de nouvelles molécules d'hydrocarbures saturés ou non saturés d'une moindre masse moléculaire et au dégagement d'hydrogène :

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_mH_{2m+2} + C_{m'}H_{2m'}$$

$$C_nH_{2n+2} \rightleftarrows C_nH_{2n} + H_2$$

où $m + m' = n$.

Les hydrocarbures naphténiques sont déshydrogénés en formant des hydrocarbures aromatiques :

$$\text{(cycle: } CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ CH_2\text{)} \rightleftarrows \text{(noyau benzénique)} + 3H_2 + 221\ \text{kJ}$$

Les hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales sont désalkylés dans les conditions de craquage, se transformant en benzène et hydrocarbures non saturés:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows C_6H_6 + C_2H_4$$

Les hydrocarbures non saturés, très réactifs, réagissent entre eux et sur d'autres hydrocarbures. Leurs réactions caractéristiques

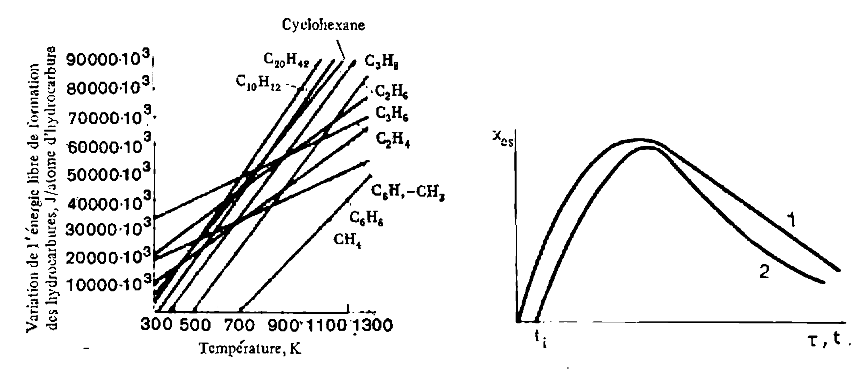


Fig. 96. Variation de l'énergie libre de formation des hydrocarbures en fonction de la température

Fig. 97. Rendement en essence x_{es} en fonction du temps de séjour de la matière brute dans le réacteur (*1*) et de la température (*2*)

sont celles d'isomérisation, de cyclisation, de polymérisation d'alkylation qui donnent des hydrocarbures à chaîne ramifiée, des aromatiques, etc.

La variation des grandeurs thermodynamiques au cours du craquage peut renseigner sur les directions des transformations des hydrocarbures. La variation d'énergie libre de formation des hydrocarbures en fonction de la température entre 300 et 1300 K est montrée fig. 96. On constate que les hydrocarbures sont relativement stables au changement de température. La stabilité thermique des paraffines diminue lorsque leur masse moléculaire croît. La décomposition affecte avant tout les hydrocarbures lourds à longues chaînes carbonées. Le fait que les produits de craquage présentent un taux élevé d'aromatiques et d'oléfines s'explique par une stabilité thermique plus élevée de ces hydrocarbures, si on les compare aux hydrocarbures paraffiniques et naphténiques.

Pour la réaction de déshydrogénation, la variation d'énergie libre

$$\Delta F = 130-0{,}14\ T \text{ kJ/mol} \tag{8.15}$$

et pour la réaction de rupture de chaîne carbonée,

$$\Delta F = 80 - 0{,}14\ T\ \text{kJ/mol} \tag{8.16}$$

la réaction de rupture de chaîne (craquage) étant thermodynamiquement plus probable.

La vitesse du procédé de craquage qui relève du domaine cinétique est décrite de façon approchée par l'équation d'ordre 1

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k_{\text{moyen}}(1 - x) \tag{8.17}$$

où k_{moyen} est la constante moyenne de vitesse de réaction.

Le rendement économique du procédé de craquage est essentiellement déterminé par le taux du produit principal (essence) qui est fonction de la température, de la durée du passage de la matière première par la zone réactionnelle (fig .97) et de la pression.

La figure 97 montre que le processus de décomposition qui commence à t_i s'accélère quand la température monte, d'où l'augmentation du taux de l'essence x_{es} (la pression et le temps de passage étant constants). Le rendement maximal en essence correspond à la température optimale (t_{opt}) à laquelle les hydrocarbures légers demeurent encore intacts.

La pression n'exerce aucun effet sur la vitesse de décomposition des hydrocarbures, mais l'augmentation de la pression fait croître la quantité de produits liquides, favorisant la rupture des liaisons situées plus près du centre de la chaîne carbonée. La courbe $x_{es} = f(P)$ est analogue à la courbe $x_{es}(t)$, elle possède également un maximum de rendement en essence. Le temps du passage des hydrocarbures par la zone réactionnelle conditionne la direction de la décomposition des hydrocarbures et le degré de conversion (formation de produits liquides, gaz, coke). Le rendement en essence x_{es} s'accroît avec le temps de passage jusqu'à un certain maximum (τ_{opt}). Ensuite, on voit prédominer les processus de formation des gaz et du coke. Usuellement, on maintient le taux de transformation par passage à un niveau compris entre 50 et 70 %.

Une installation de craquage thermique du fuel-oil est schématisée fig. 98. On charge la matière première dans la colonne de rectification *5* où elle est mélangée à la fraction lourde des produits de craquage avant de passer dans le four tubulaire *1*. Le mélange est craqué dans le four à 470-480 °C. Le mélange liquide-vapeur qui résulte de ce craquage partiel va dans la chambre de réaction *3* où le craquage est achevé à 500 °C et sous 0,2-0,25 MPa. Ensuite, dans l'évaporateur *4*, le résidu lourd de craquage est séparé et les produits gazeux traversent successivement deux colonnes de rectification *5* et *6*. Dans la partie inférieure de la colonne *6*, on sépare la fraction huile solaire (gas-oil) qui est ensuite craquée dans le four tubulaire *2* à 510-530 °C et retourne dans la chambre de réaction *3*, après quoi le cycle recommence. Le craquage thermique du fuel-

oil fournit essence de craquage (35-45 %), gaz de craquage (10-15 %), et résidu de craquage (50-55 %).

L'indice d'octane de l'essence de craquage est voisin de 70, ce qui est dû à se teneur élevée (par rapport à l'essence directe) en hydrocarbures ramifiés et aromatiques. A la différence de l'essence de distillation directe, l'essence de craquage renferme une quantité considérable d'hydrocarbures non saturés, d'où sa stabilité moins bonne.

Le gaz de craquage renferme beaucoup d'hydrocarbures non saturés (éthylène, propylène et butylènes), étant une bonne matière première pour l'industrie des substances organiques.

Le *craquage catalytique* des produits pétroliers (fractions huile solaire et lampant) est conduit en présence de catalyseurs et fournit un taux élevé d'essence de bonne qualité. Les hydrocarbures se dissocient d'après les mêmes schémas que lors du craquage thermique. Le catalyseur abaisse l'énergie d'activation des réactions de craquage, ce qui rend la vitesse du craquage catalytique supérieure à celle du craquage thermique, alors que les conditions opératoires sont moins rigoureuses (450-520 °C, 0,1-0,2 MPa). Les catalyseurs employés sont des silicates d'aluminium à grande surface spécifique. Autrefois, on se servait de silicates d'aluminium amorphes. Aujourd'hui, on dispose de silicates d'aluminium cristallins plus actifs (zéolites) additionnés de substances activantes, dont des éléments des terres rares.

Le processus catalytique se compose d'une série d'actes élémentaires: diffusion, des espèces initiales vers la surface de catalyseur et leur adsorption; formation d'intermédiaires sur catalyseur et leur

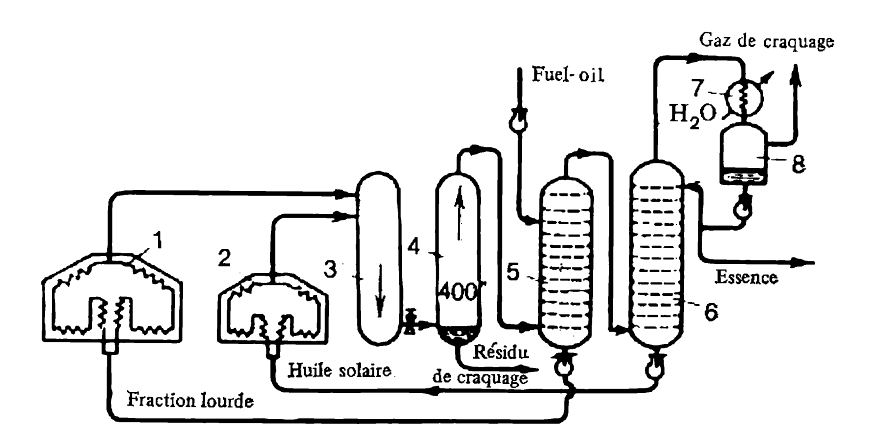


Fig. 98. Schéma d'une installation biétagée avec chambre de réaction pour le craquage thermique:

1 — four de craquage peu poussé; *2* — four de craquage très poussé; *3* — chambre de réaction; *4* — évaporateur; *5* et *6* — colonnes de rectification; *7* — condenseur; *8* — séparateur de gaz

transformation en produits de craquage; désorption des produits de la surface catalytique et leur diffusion en volume.

En dehors de la réaction de décomposition, deux autres réactions caractéristiques du craquage catalytique sont l'isomérisation et la redistribution de l'hydrogène (déshydrogénation et hydrogénation). Le craquage des hydrocarbures paraffiniques fournit des hydrocarbures saturés plus légers et des hydrocarbures non saturés. Ces derniers s'isomérisent en hydrocarbures à chaîne ramifiée ou se cyclisent fixant ensuite des atomes d'hydrogène, ce qui donne des aromatiques. Les hydrocarbures naphténiques se transforment également, par déshydrogénation, en hydrocarbures aromatiques. Les aromatiques à longue chaîne latérale sont désalkylés dans les conditions de craquage (leur chaîne latérale se détache), formant benzène et hydrocarbures non saturés.

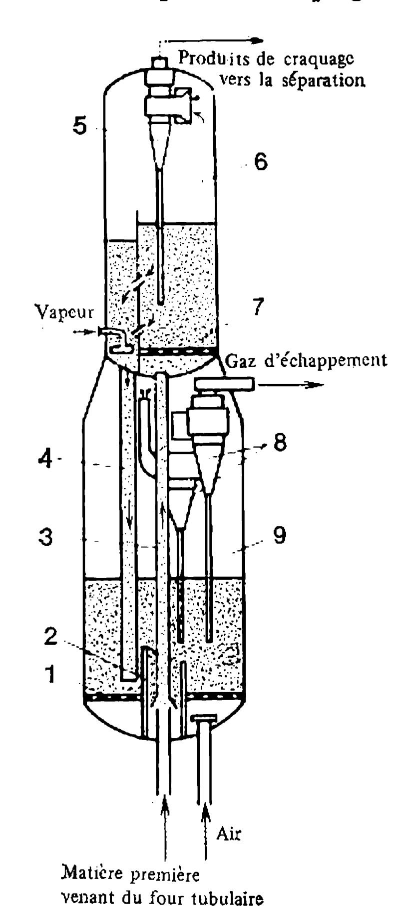


Fig. 99. Réacteur de craquage catalytique sur lit fluidisé:
1 et *7* — grilles de distribution; *2* — puits; *3* et *4* — conduites de catalyseur; *5* et *8* — séparateurs à cyclone; *6* — réacteur; *9* — régénérateur

La condensation des aromatiques conduit à la formation du coke qui se dépose sur la surface du catalyseur, l'activité de ce dernier s'en trouvant affectée, car cette couche de coke entrave l'adsorption des hydrocarbures à la surface du catalyseur. On peut rétablir l'activité catalytique en faisant brûler le coke déposé en présence d'air à 550-600 °C. On alterne de façon cyclique la régénération du catalyseur et le craquage. Il existe deux formes de craquage catalytique industriel suivant l'état de la couche de catalyseur: en lit fluidisé (fluid-cracking) et en lit mobile. Le premier est le plus répandu, vu la bonne intensité du procédé et la régénération facile du catalyseur (fig. 99).

Le craquage et la régénération du catalyseur sont opérés dans le même ensemble d'appareils, dont la partie supérieure est constituée par le réacteur *6* et la partie inférieure par le régénérateur *9*. Les deux parties sont jointes par les conduites de catalyseur *3* et *4*.

La matière brute réchauffée dans le four tubulaire passe dans la partie inférieure de l'appareil, aspire, du puits *2*, le catalyseur régénéré et pénètre dans le réacteur par la conduite *3* en traversant la grille *7*. Le réacteur est muni d'une paroi verticale à fentes qui sépare le compartiment de traitement à la vapeur. Le catalyseur usé y pénètre de la zone de craquage par les fentes de la paroi et, après avoir subi le traitement à la vapeur, descend par la conduite *4* dans le régénérateur alimenté en air à travers la grille *1*. Les produits de craquage, débarrassés des particules de catalyseur dans les cyclones *5*, sont envoyés à la séparation. Les fumées dépoussiérées dans les cyclones *8* et ayant une température de 600 °C vont dans la chaudière à vapeur.

L'essence issue du craquage catalytique renferme une proportion importante d'hydrocarbures aromatiques et isoparaffiniques, présentant de ce fait un indice d'octane élevé (78-80) qui augmente jusqu'à 90-95 après addition de mélange antidétonant. L'essence de craquage catalytique ne renferme pas d'hydrocarbures non saturés (ce qui la distingue de l'essence de craquage thermique), d'où sa bonne stabilité. Les gaz de craquage catalytique (leur taux s'élève à 12-15 %) se composent d'hydrocarbures saturés et non saturés de C_1 à C_5. On les emploie dans l'industrie des substances organiques.

Ces dernières années, on s'intéresse de plus en plus au *craquage hydrogénant* opéré sous pression d'hydrogène en présence de catalyseurs métalliques (Ni, W, Co, Mo) portés sur de l'oxyde d'aluminium ou sur du silicate d'aluminium. Le procédé est conduit entre 350 et 450 °C sous une pression de 6 MPa.

Le *reformage catalytique* consiste à transformer l'essence et la ligroïne de distillation directe pour élever l'indice d'octane de l'essence et pour préparer les hydrocarbures aromatiques individuels : benzène, toluène et xylènes. Le catalyseur de reformage assure le déroulement simultané des réactions de déshydrogénation : des cyclohexanes en aromatiques, des paraffines en oléfines ; de déshydrocyclisation : des paraffines normales en aromatiques ; d'isomérisation : des paraffines normales en isoparaffines. Une telle marche du procédé permet d'obtenir une essence plus légère et plus riche en aromatiques, paraffines à chaîne ramifiée et oléfines.

Le reformage consiste en un ensemble de réactions homo et hétérolytiques accélérées par des catalyseurs bifonctionnels. On en distingue deux types : platforming et hydroformage.

Le *platforming* utilise le platine porté sur de l'oxyde d'aluminium fluoré : le platine accélère les transitions électroniques dans les réactions homolytiques et les centres acides de l'alumine fluorée augmentent la vitesse de l'interaction acide-base. On conduit ce procédé sur lit fixe de catalyseur à 480-510 °C et sous une pression de gaz hydrogéné de 2 à 4 MPa.

L'*hydroformage* est réalisé en lit fluidisé d'un catalyseur à AlMo, la pression du gaz hydrogéné étant de 1,7 à 1,9 MPa.

L'*épuration* des produits de la transformation du pétrole est l'étape finale de la fabrication. Les combustibles pour moteur et les huiles de graissage sont obligatoirement épurés avant de devenir produits commerciaux. L'épuration est nécessaire, étant donné que les produits pétroliers renferment des hydrocarbures non saturés facilement résinifiables, ainsi que des composés oxygénés, azotés et sulfurés dont la présence ne peut être tolérée dans un produit commercial. Les méthodes d'épuration utilisées sont les suivantes: raffinage acide et alcalin avec lavage à l'eau; hydroraffinage; raffinage par adsorption et par absorption.

Le *raffinage acide* consiste à traiter un produit de transformation du pétrole par une faible quantité d'acide sulfurique pour en éliminer les hydrocarbures non saturés et les bases azotées. Ensuite, on élimine par *raffinage alcalin* les acides naphténiques et ce qui reste de l'acide sulfurique. Après ces deux raffinages, on procède au lavage. Le résidu du raffinage acide est le goudron acide. Le raffinage alcalin laisse du savon naphténique (sel de sodium d'acides naphténiques).

L'*hydroraffinage* est un procédé catalytique d'épuration opéré en présence d'hydrogène sur catalyseurs à Al-Co-Mo, à une température de 380-420 °C et sous une pression de 3,5-4 MPa. Dans ces conditions, les hydrocarbures non saturés se transforment en saturés (le produit devenant plus stable) et les composés renfermant du soufre, de l'azote et de l'oxygène en substances faciles à éliminer (hydrogène sulfuré, ammoniac et eau):

$$RSH + H_2 = RH + H_2S$$

$$RNH_2 + H_2 = RH + NH_3$$

Le principe des *procédés adsorptionnels* et *absorptionnels* d'épuration des produits pétroliers consiste en sorption sélective des impuretés indésirables à l'aide d'adsorbants solides (silicagel et autres) ou de solvants sélectifs (nitrobenzène, furfurol).

Combustibles gazeux. On range dans cette catégorie le gaz naturel et les gaz associés au pétrole, ainsi que les gaz issus de la transformation des combustibles, dont les gaz provenant des différents procédés de craquage. Tous ces gaz contiennent principalement des hydrocarbures inférieurs (C_1 à C_4) avec une proportion peu importante d'hydrocarbures supérieurs en C_5-C_7.

Les gaz naturels sont riches en méthane ($\sim$ 95 %) et ne renferment pratiquement pas d'hydrocarbures non saturés. Les gaz associés contiennent une proportion élevée du propane et du butane. La fraction propane-butane est séparée par distillation lors de la préparation du pétrole à la transformation (procédé de stabilisation du pétrole brut).

La composition des gaz de craquage dépend du procédé concerné. Ainsi, les gaz de pyrolyse — craquage à haute température — contiennent des hydrocarbures non saturés, principalement de l'éthy-

lène et du propylène. Les gaz de craquage catalytique comportent butanes et butylènes.

La composition en hydrocarbures d'un combustible gazeux prédétermine son usage et le traitement qu'il va subir. Les gaz sont utilisés comme combustible industriel et domestique. Ce sont aussi des matières premières précieuses de l'industrie chimique. Dans ce dernier cas, les mélanges gazeux sont séparés en fractions ou en hydrocarbures individuels. Les techniques de séparation figurent au *Chapitre 2*. En appliquant les procédés types de la synthèse organique (alkylation, isomérisation, oxydation, hydrogénation et déshydrogénation, hydratation), on en tire alcools, acides, polymères, acétylène, butadiène, etc. (cf. le *Chapitre 12*).

8.5. Techniques de la grande production d'hydrogène

De l'avis de beaucoup de savants soviétiques et étrangers, l'*hydrogène* est le combustible et le porteur d'énergie le plus prometteur et le plus universel, dont l'emploi se généralisera dans l'avenir. L'hydrogène présente indiscutablement, en comparaison des autres combustibles, les avantages suivants: 1° la matière première de la fabrication de l'hydrogène est l'eau, par conséquent, ses ressources sont pratiquement illimitées et renouvelables, car, en brûlant, l'hydrogène se transforme de nouveau en eau; 2° écologiquement, l'hydrogène est le combustible parfait: l'eau est le seul produit de sa combustion [1]; 3° l'hydrogène est un produit de départ unique en son genre pour industrie chimique, métallurgie, industrie pétrolière, y compris les fabrications aussi importantes que la synthèse de l'ammoniac et du méthanol où l'hydrogène est le principal réactif de départ; 4° l'hydrogène moléculaire possède une grande chaleur de combustion égale à 125 510 kJ/kg, quatre fois celle du carbone (32 800 kJ/kg); 5° l'hydrogène est transportable à n'importe quelle distance en utilisant le réseau existant de gazoducs, on pourra même transporter des volumes plus importants de gaz par les mêmes gazoducs, l'hydrogène étant peu dense et peu visqueux; 6° on peut le stocker liquéfié ou sous forme d'hydrures; 7° l'emploi de l'hydrogène dans les moteurs d'avion et d'auto existants est possible sans y apporter des modifications notables. La même chose est vraie pour son utilisation dans les installations et les appareils de chauffage domestiques.

D'autre part, considéré comme un porteur d'énergie, l'hydrogène présente des défauts bien graves. Sa densité est 8 fois moins grande

[1] Quand l'hydrogène brûle à haute température, les produits de combustion renferment des oxydes d'azote. On peut éviter leur formation en choisissant un régime approprié de la combustion.

que celle du gaz naturel: la chaleur de combustion d'une unité de volume est donc 3,3 fois moins importante. Sa densité peu élevée est le principal obstacle qui empêche son utilisation dans les moteurs des engins de transport. Quand l'hydrogène est stocké sous forme des hydrures connus à ce jour, sa proportion ne dépasse pas 2 % de la masse totale de l'hydrure: l'équivalent du réservoir à essence d'une auto ordinaire pèserait, dans ces conditions, 700 à 900 kg. Actuellement, on crée des hydrures à teneur élevée en hydrogène. Le point de liquéfaction de l'hydrogène sous pression ordinaire (—253 °C) est de loin inférieur à celui du méthane, constituant principal du gaz naturel (—165 °C), d'où un coût plus élevé du stockage. Outre cela, l'hydrogène stocké à l'état liquide présente de grandes fuites. Enfin, l'hydrogène est plus explosif que le gaz naturel.

On résout le problème de l'emploi énergétique de l'hydrogène suivant plusieurs directions essentielles : a) mise au point des procédés les plus économiques et efficaces de production de l'hydrogène à partir de l'eau (et des produits issus de la transformation chimique des combustibles solides) par utilisation de l'énergie atomique; b) mise au point des techniques rationnelles de stockage et de transport de l'hydrogène; c) étude de tous les aspects de l'emploi de l'hydrogène dans le transport, les installations énergétiques, le ménage. L'industrie chimique s'en sert depuis longtemps et avec succès. La seule chose qu'on peut y envisager, c'est élargir encore ses applications.

Actuellement, les principales techniques industrielles de fabrication de l'hydrogène se ramènent à 1° la conversion du méthane et de ses homologues suivie de conversion de l'oxyde de carbone formé ou encore la conversion du gaz à l'eau (ou du gaz mixte) résultant de la gazéification des combustibles solides; 2° la séparation du gaz de cokerie par liquéfaction successive de tous ses constituants, à l'exception de l'hydrogène; 3° l'électrolyse de l'eau ou des solutions aqueuses de chlorure de sodium.

La *conversion catalytique du méthane du gaz naturel par de la vapeur d'eau* est le principal procédé par lequel on fabrique l'hydrogène. Le produit primaire de la conversion du méthane est le gaz de synthèse $m\mathrm{CO} + n\mathrm{H}_2$, dont on prépare, en plus de l'hydrogène, méthanol, alcools supérieurs, essence synthétique, huile cuite synthétique, détergents et autres produits. L'industrie chimique se sert largement de l'hydrogène pour préparer le mélange azote-hydrogène (destiné à la synthèse de l'ammoniac), dans les procédés d'hydrocraquage, aromatisation, reformage, hydrogénation et gazéification hydrogénante des charbons, hydrogénation des corps gras, dans la fabrication de l'aniline et d'autres substances organiques.

On se propose également d'utiliser la vapoconversion du méthane pour obtenir des gaz réducteurs (de la même composition que le gaz de synthèse) pour la réduction directe du fer à partir des minerais. Le principe de la conversion consiste à oxyder le méthane et ses homologues par la vapeur d'eau, l'oxygène ou le dioxyde de carbone

suivant les réactions

$$CH_4+H_2O \rightleftarrows CO+3H_2+206 \text{ kJ} \quad \text{(a)}$$

$$CH_4+0{,}5O_2 \rightleftarrows CO+2H_2-35 \text{ kJ} \quad \text{(b)}$$

$$CH_4+CO_2 \rightleftarrows 2CO+2H_2+248 \text{ kJ} \quad \text{(c)}$$

Si l'on veut fabriquer de l'hydrogène et du mélange azote-hydrogène, on oxyde le méthane par la vapeur d'eau et par l'oxygène suivant les réactions (a) et (b). Les réactions des homologues du méthane sont analogues à celles présentées ci-dessus, par exemple:

$$C_nH_{2n+2}+nH_2O \rightleftarrows nCO+(2n-1)\,H_2$$

La réaction secondaire de conversion de l'oxyde de carbone en présence de vapeur d'eau suit l'équation

$$CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2-41 \text{ kJ} \quad \text{(d)}$$

La réaction totale de conversion du méthane par l'action de la vapeur d'eau est endothermique:

$$CH_4+2H_2O \rightleftarrows CO_2+4H_2+75 \text{ kJ}$$

L'industrie utilise la conversion catalytique du méthane sous pression ordinaire ou sous pression élevée, la conversion non catalytique à haute température et la pyrolyse oxydante du méthane. L'emploi des catalyseurs se traduit par une vitesse plus grande de procédé et permet d'abaisser sa température: c'est donc la conversion catalytique qui prédomine dans l'industrie.

Le taux de conversion (de transformation) à l'équilibre et la teneur résiduelle en méthane du mélange gazeux sont fonction de la température, de la pression et du rapport des réactifs de départ vapeur : gaz (v. *Tableaux 11* et *12* et fig. 61). A 800-1000 °C, les constantes

Tableau 11

Composition d'équilibre du mélange gaz-vapeur lors de la conversion du méthane par la vapeur d'eau sous pression atmosphérique

Température, °C	Rapport $CH_4 : H_2O = 1 : 1$, % en volume				Rapport $CH_4 : H_2O = 1 : 2$, % en volume				
	CO	H_2	CH_4	H_2O	CO	H_2	CH_4	H_2O	CO_2
600	15,8	47,0	18,6	18,6	6,95	53,28	8,25	23,42	8,10
700	21,5	64,5	7,0	7,0	13,37	62,76	1,61	16,59	5,67
800	23,8	71,6	2,3	2,3	15,67	63,93	0,17	16,00	4,23
900	24,6	73,8	0,8	0,8	16,59	63,36	0,02	16,63	3,40

d'équilibre des réactions (a) et (b) valent respectivement $1{,}4 \cdot 10^4$ et $1{,}6 \cdot 10^{11}$ et la teneur résiduelle en méthane est faible. Mais l'équilibre est encore long à s'établir à ces températures, si le cata-

Tableau 12

Teneur résiduelle en méthane à l'équilibre en fonction de la pression et de la température, $CH_4 : H_2O = 1 : 2$

Pression, Pa	Température de procédé (°C) assurant les taux suivants de méthane dans le mélange à l'équilibre, % en volume				
	5,0	2,0	1,0	0,5	0,2
$1\cdot10^5$		700			800
$1\cdot10^6$	800	870	910	950	~1000
$2\cdot10^6$	870	950	1000	1030	1100
$4\cdot10^6$	940	1020	1080	1130	1200

lyseur est absent. La conversion catalytique du méthane se fait à l'aide d'un catalyseur au nickel porté sur de l'alumine qui permet d'atteindre rapidement l'équilibre à 800 °C lorsque la vitesse volumique du mélange vapeur-gaz est élevée. Bien que la teneur en méthane du gaz à l'équilibre augmente avec la pression (*Tableau 12*), le méthane est usuellement converti sous pression pour augmenter la vitesse de réaction et diminuer le volume des appareils et des conduites. On utilise la pression sous laquelle le gaz naturel arrive à l'usine (1 à 4 MPa). L'équation ci-après définit la vitesse de la conversion du méthane par la vapeur d'eau sur catalyseur au nickel:

$$u = \frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{10p_{H_2} + p_{H_2O}} \qquad (8.18)$$

A pression élevée,

$$u = -\frac{dp_{CH_4}}{d\tau} = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} \qquad (8.19)$$

où k est la constante de vitesse de la conversion, s^{-1};
τ la durée de la conversion, s;
p_{CH_4}, p_{H_2O} et p_{H_2} les pressions partielles du méthane, de la vapeur d'eau et de l'hydrogène.

Le produit de la conversion du méthane et de ses homologues est le gaz de synthèse. Si l'on veut préparer de l'hydrogène ou du mélange azote-hydrogène, il faut encore procéder à la conversion de l'oxyde de carbone.

La *conversion de l'oxyde de carbone* par la vapeur d'eau est une réaction exothermique réversible (d) à volume constant. L'élévation de pression augmente la vitesse de ce processus sans affecter le rendement à l'équilibre en hydrogène. L'augmentation de la température déplace l'équilibre du côté des produits initiaux (fig. 100), mais à faible température la vitesse de réaction est faible même en présence d'un catalyseur. Plus le mélange de départ contient de vapeur d'eau, plus le rendement à l'équilibre en hydrogène est élevé (v. fig 100).

Sous pression élevée, la vitesse de la conversion de CO est déduite de l'équation

$$-\frac{dp_{CO}}{d\tau}=k\,\frac{p_{CO}-p^*_{CO}}{p_{H_2}}\sqrt{p_{H_2O}} \qquad (8.20)$$

où p^*_{CO} est la pression partielle de CO à l'équilibre.

L'équation ci-après exprime la constante de vitesse de la réaction (d) en fonction de la température:

$$k=4{,}92\cdot 10^4 e^{-775\,000/RT} \qquad (8.21)$$

où 775 000 J/mol est la valeur de l'énergie d'activation.

Pour convertir l'oxyde de carbone, on utilise les catalyseurs à Fe-Cr et à Zn-Cr-Cu. Le catalyseur au fer-chrome, activé aux oxydes d'aluminium, de potassium et de calcium, est un catalyseur haute température qui n'assure une bonne vitesse de la conversion de CO qu'à 450-500 °C, quand le gaz converti renferme au moins 2 à 4 % de CO non transformé. Pour réduire la teneur résiduelle en oxyde de carbone et simplifier par là l'élimination de CO dans le gaz converti, on a mis au point et promu à l'échelle industrielle un catalyseur basse température, au zinc-chrome-cuivre. Ce catalyseur permet la conversion de CO à 200-300 °C, CO restant ne constituant que 0,2 à 0,4 %. Ce catalyseur est un peu plus sensible aux composés sulfurés que le catalyseur au fer-chrome. Afin de réaliser un régime optimal de température, on conduit la conversion de CO en deux étapes: d'abord avec le catalyseur haute température, puis avec le catalyseur fonctionnant à basse température. On utilise la chaleur de réaction dégagée au cours de la première étape pour produire de la vapeur dans un générateur de vapeur, ce qui permet de réduire la température du gaz avant le deuxième étage de la catalyse. Le gaz converti, débarrassé de CO_2, CO n'ayant pas réagi et des composés sulfurés, est de l'hydrogène (si la conversion du méthane a été effectuée à l'abri de l'air) ou du mélange azote-hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac.

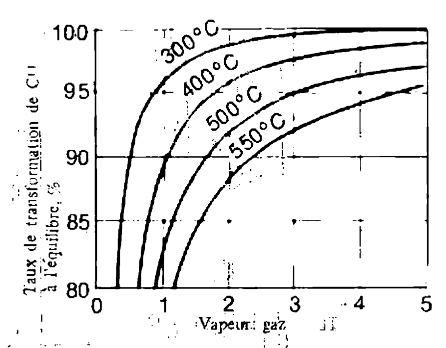


Fig. 100. Taux de transformation théorique de l'oxyde de carbone en fonction du rapport volumique vapeur : gaz et de la température

La figure 101 montre le schéma technologique de principe de la conversion à double étage du méthane du gaz naturel. Le gaz naturel ayant une pression d'environ 4 MPa est réchauffé, puis débarrassé des composés sulfurés par leur hydrogénation catalytique en hydrogène sulfuré qui est adsorbé. Le gaz naturel épuré est mélangé à de

la vapeur d'eau dans le rapport vapeur : gaz = 3,7 : 1, puis porté à près de 380 °C dans un échangeur et envoyé au premier étage de la conversion dans un réacteur catalytique tubulaire. La conversion du méthane par la vapeur d'eau suivant la réaction (a) se produit à 800-850 °C dans les tubes remplis de catalyseur au nickel, réchauffés par les gaz résultant de la combustion d'une partie du gaz naturel dans le foyer du réacteur.

Après la première étape de la conversion, le gaz renfermant 9-10 % de CH_4 est mélangé d'air et envoyé dans un réacteur catalytique à cuve où il subit la deuxième étape de la conversion. A cette

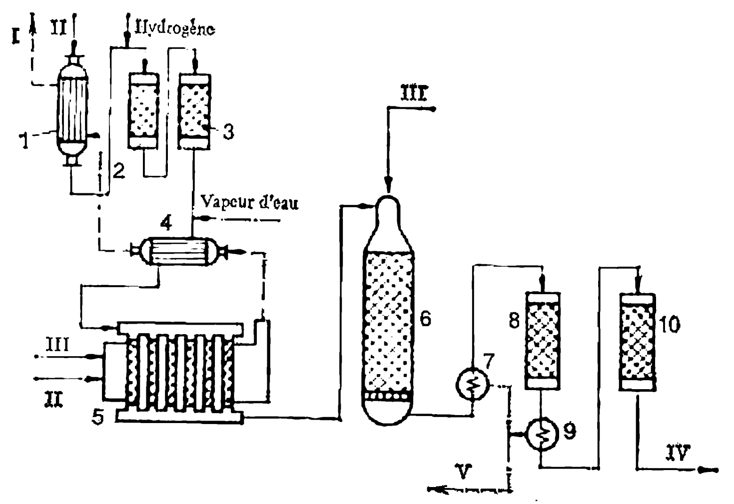


Fig. 101. Schéma de la conversion du méthane à deux étages:
1 — préchauffeur de gaz naturel; *2* — réacteur d'hydrogénation des composés sulfurés; *3* — adsorbeur d'hydrogène sulfuré; *4* — échangeur de chaleur; *5* — réacteur tubulaire pour la conversion du méthane; *6* — réacteur à cuve pour la conversion du méthane; *7* et *9* — chaudières de récupération; *8* — convertisseur de CO (1[er] étage); *10* — convertisseur de CO (2[e] étage); *I* — fumées perdues; *II* — gaz naturel; *III* — air; *IV* — gaz converti; *V* — vapeur d'eau vers les turbines

étape, le rapport vapeur/gaz vaut 0,8/1, la température est maintenue à 900-1000 °C grâce à la chaleur de la réaction exothermique (b). La chaleur du gaz converti sortant du réacteur à cuve est utilisée dans une chaudière de récupération de calories produisant de la vapeur caractérisée par une pression et une température élevées (10 MPa, 480 °C). Afin d'obtenir du mélange azote-hydrogène, le gaz ayant traversé la chaudière de récupération subit la conversion de l'oxyde de carbone qu'il contient (également à deux étages): on l'envoie d'abord dans un réacteur-convertisseur à catalyseur Fe-Cr, puis dans une chaudière de récupération et ensuite dans un convertisseur à catalyseur Zn-Cr basse température. On débarrasse le gaz converti de CO_2, CO et O_2.

Les schémas de fabrication récents prévoient une pile nucléaire qui sert à alimenter en chaleur la réaction (a) se déroulant dans le réacteur catalytique tubulaire au lieu de brûler du gaz naturel. Dans ce cas, on introduit dans l'espace entre les tubes du réacteur un caloporteur (de l'hélium) porté à près de 900 °C dans la pile nucléaire. La chaleur de l'hélium sortant du réacteur tubulaire (sa température est alors de l'ordre de 700 °C) est ensuite utilisée dans des turbines à gaz et aussi pour porter à 500 °C le mélange gaz-vapeur de départ et pour préparer de la vapeur d'eau.

La *séparation du gaz de cokerie par refroidissement poussé* sert à préparer de l'hydrogène ou du mélange azote-hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac. Les autres fractions séparées sont constituées par l'éthylène, le méthane et l'oxyde de carbone. Ces produits secondaires sont des matières premières de valeur pour la synthèse organique. Le refroidissement poussé permet de liquéfier tous les constituants du gaz de cokerie, à l'exception de l'hydrogène. On le constate en considérant les points d'ébullition $t_{éb}$ des principaux constituants du gaz de cokerie :

Constituant	H_2	N_2	CO	O_2	CH_4	C_nH_{2n}	CO_2
Teneur, % en volume	57 à 61	5,0	5,8	0,8	23 à 27	2 à 3	1,5 à 3
$t_{éb}$, °C (P = 0,1 MPa)	—252,6	—195,7	—191,5	—183,0	—161,4	—103,8[1]	—79,9

[1] Point d'ébullition de l'éthylène.

Avant la séparation à basse température, le gaz de cokerie est soigneusement débarrassé des impuretés à point d'ébullition élevé (H_2O, C_6H_6, H_2S, CO_2, NO_x) qui cristallisent à basse température en bloquant les surfaces d'échange de chaleur et peuvent aussi former des complexes explosifs (NO_x). Le gaz de cokerie est séparé sous une pression voisine de 1,3 MPa par refroidissement successif à plusieurs étages utilisant le froid des fractions isolées. Cette technique permet d'obtenir de l'hydrogène ayant une concentration de 97 %.

Si l'on veut généraliser l'emploi industriel et énergétique de l'hydrogène, on devra en produire de gros tonnages à partir de l'eau, matière première la moins chère à ressources inépuisables. Les techniques de cette fabrication, existantes ou en étude, forment trois groupes: 1° électrolyse de l'eau; 2° procédés thermochimiques; 3° procédés combinés thermo et électrochimiques.

L'*électrolyse* est la méthode la plus familière de la fabrication de l'hydrogène à partir de l'eau. Aujourd'hui, on l'applique sur une échelle peu importante là où on dispose d'énergie électrique bon marché.

Les procédés électrochimiques utilisent les transformations réciproques de l'électricité en énergie chimique, et *vice versa.* Ces transformations obéissent aux lois de Faraday. On les applique largement

pour produire chlore, alcalis, hydrogène, oxygène, métaux, oxydants inorganiques. En perspective, le rôle de l'électrochimie deviendra encore plus grand, quand elle servira à fabriquer l'hydrogène à partir de l'eau. Les procédés électrochimiques ont pour avantages leur appareillage simple, un nombre réduit d'étapes de fabrication, une pureté élevée des produits obtenus, inconcevable dans le cas des méthodes chimiques, etc. Le défaut majeur de l'électrolyse est la grande consommation d'énergie électrique dont le coût constitue la part la plus importante du prix de revient du produit fini (plus de 90 % pour l'électrolyse de l'eau). L'utilisation rationnelle de l'énergie électrique est donc particulièrement importante dans une fabrication électrochimique. Dans un procédé électrolytique, les critères d'utilisation rationnelle de l'électricité sont le rendement en courant, le coefficient d'utilisation de l'énergie et la tension appliquée à l'électrolyseur.

Le rendement en courant η (en %) est le rapport de la quantité de produit réellement obtenue lors de l'électrolyse G_r à la quantité théorique de produit G_{th} qu'on devrait obtenir en vertu des lois de Faraday,

$$\eta = \frac{G_r}{G_{th}} 100 \tag{8.22}$$

On tire G_{th} de la formule

$$G_{th} = I\tau g \tag{8.23}$$

où I est l'intensité de courant, A;
τ la durée de l'électrolyse, h;
g la quantité de produit à l'électrode répondant à 1 A·h.

Le *coefficient d'utilisation* de l'énergie électrique μ est le rapport de la quantité d'énergie électrique W_{th}, théoriquement nécessaire pour libérer une unité de produit à l'électrode, à la quantité d'énergie réellement consommée W_r:

$$\mu = (W_{th}/W_r)\,100 \tag{8.24}$$

La consommation théorique d'énergie (en kW·h/kg ou kW·h/t) est donnée par

$$W_{th} = \frac{v_{th} I \tau}{G_{th}} = \frac{v_{th} Q}{G_{th}} \tag{8.25}$$

où Q est la quantité d'électricité, C;
v_{th} la tension théorique sur l'électrolyseur (V) déduite de la formule $v_{th} = \varphi_a - \varphi_c$;
φ_a et φ_c les potentiels d'équilibre des réactions anodique et cathodique (V), déterminés d'après les *équations de Nernst*

$$\varphi = \varphi^\circ \pm \frac{RT}{nF} \ln C \tag{8.26}$$

φ° étant le potentiel normal d'électrode, V;
R la constante universelle des gaz;

n le nombre de charges de l'ion;
F la constante de Faraday valant 96 500 C;
C la concentration de l'ion, g-Eq/dm³.

On peut déduire la tension théorique sur l'électrolyseur de la formule

$$v_{th} = \frac{\Delta G^\circ_{298}}{nF} \tag{8.27}$$

où ΔG°_{298} est la variation d'énergie libre de la réaction, J/mol.

La tension réelle v_r est de loin supérieure à la tension théorique à cause de la polarisation des électrodes [1], de la surtension et de la résistance active de l'électrolyte et des conducteurs d'amenée de courant. La tension réelle v_r s'écrit:

$$v_r = (\varphi_a - \varphi_c) + \Delta\varphi_a + \Delta\varphi_c + \Sigma IR \tag{8.28}$$

où $\Delta\varphi_a$ et $\Delta\varphi_c$ sont les tensions compensant les polarisations anodique et cathodique, V;
ΣIR la chute de tension due aux résistances actives, V.

Pour calculer la consommation réelle d'énergie, on se sert de la formule

$$W_r = \frac{v_r I \tau}{G_r} = \frac{v_r Q}{G_r} \tag{8.29}$$

En substituant dans (8.24) les valeurs de W_{th} de (8.25) et de (8.29), on a:

$$\mu = \frac{v_{th}}{v_r}\eta \tag{8.30}$$

Dans l'électrolyse industrielle des solutions aqueuses, le rendement en courant ne dépasse jamais 80-90 % et le coefficient d'utilisation de l'énergie n'est pas supérieur à 50-60 % : les procédés électrochimiques actuels se caractérisent par une faible utilisation de l'énergie, ce qui augmente le coût des produits d'électrolyse.

En préparant l'hydrogène par électrolyse de l'eau, on se sert, en qualité d'électrolyte, de solutions aqueuses d'acides, d'alcalis ou de sels, car la conductibilité électrique de l'eau pure est très faible: à 18 °C la conductivité de l'eau ne vaut que $(2 \text{ à } 6)\cdot 10^{-10}\ \Omega\cdot m^{-1}$ (ou $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$). Le plus souvent on emploie les électrolytes alcalins, les moins corrosifs vis-à-vis des matériaux dont est fait l'électrolyseur. L'hydrogène se dégage sur la cathode suivant la réaction

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

Dans les conditions standards (25 °C, 0,1 MPa), la tension théorique de décomposition de l'eau v_{th} est égale à $237\,190/(2\cdot 96\,500) = 1{,}23$ V, en conformité avec (8.27).

[1] Il s'agit de l'écart du potentiel par rapport à sa valeur d'équilibre dans les conditions réelles de l'électrolyse. La polarisation des électrodes due à un ralentissement des étapes intermédiaires ou de diffusion du processus aux électrodes provoque la surtension et, par conséquent, l'accroissement ou l'abaissement des potentiels d'électrode.

Quand la température croît, les valeurs de v_{th} diminuent (à 80 °C $v_{th} = 1,18$ V). La tension réelle est beaucoup plus élevée à cause de la surtension aux électrodes. Elle vaut entre 2,3 et 2,5 V. Théoriquement, la préparation d'un mètre cube d'hydrogène nécessite, selon (8.25), la quantité d'énergie suivante:

$$W_{th} = 1,23 \frac{2 \cdot 26,8}{0,0224} = 2950 \text{ W} \cdot \text{h} = 2,95 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

26,8 étant la constante de Faraday, A·h;
2 le nombre de g-Eq d'hydrogène dégagé;
0,0224 le volume d'une mole de H_2, m³.

Pratiquement, l'énergie consommée est de l'ordre de 5-6 kW·h/m³ de H_2, ce qui répond à μ = 50-60 %.

Aujourd'hui, on considère comme meilleurs techniquement et économiquement les électrolyseurs bipolaires du type filtre-presse avec circulation d'électrolyte. Un tel électrolyseur se compose de plusieurs cellules bipolaires schématisées fig. 102. La cellule est constituée par deux électrodes et par le cadre portant un diaphragme poreux qui sépare la cellule en deux parties, anodique et cathodique. Les cellules connectées en série forment une structure bipolaire où toutes les électrodes intermédiaires sont bipolaires (servant à la fois d'anode et de cathode), alors que deux électrodes placées aux extrémités sont monopolaires. Le courant est amené sur ces électrodes monopolaires. Les électrolyseurs les plus puissants (tel l'appareil soviétique ФВ-500 de capacité 500 m³/h de H_2) comportent 160 cellules ou plus. L'électrolyte circule entre l'électrolyseur et le séparateur. Le séparateur sert à séparer les produits — hydrogène et oxygène — de la phase liquide. Les gaz sont mélangés au courant principal de gaz sortant de l'électrolyseur et l'électrolyte retourne dans l'appareil d'électrolyse. La formule ci-après exprime les frais f (en kopecks) rapportés à 1 m³ de H_2 dans l'électrolyseur ФВ-500:

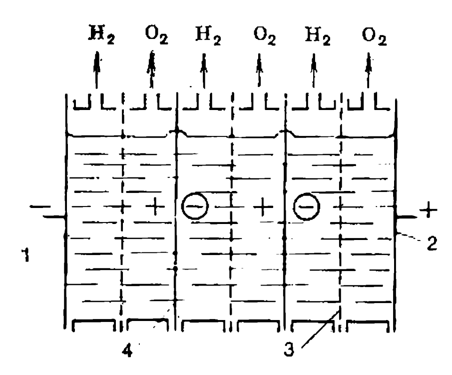


Fig. 102. Schéma d'un électrolyseur bipolaire:
1 — cathode; *2* — anode; *3* — diaphragme; *4* — électrode bipolaire

$$f = \frac{4\,000}{\tau} + W_r C \qquad (8.31)$$

où τ est le temps de service de l'électrolyseur pendant un an, h;
C le coût de l'énergie électrique, kop/kW·h.

Pour l'appareil ФВ-500 W_r = 5,12 kW·h/m³ de H_2.

Le rendement global de la fabrication de l'hydrogène par électrolyse de l'eau utilisant l'énergie électrique d'une centrale nucléaire ne dépasse pas 20-30 %, ce qui a un mauvais effet sur le prix de revient de l'hydrogène, constitué à 90 % par le coût de l'électricité. On peut réduire le prix de revient de l'hydrogène électrolytique en perfectionnant la conception des électrolyseurs, en les rendant moins chers et, principalement, en utilisant une énergie électrique bon marché. L'idée la plus prometteuse à ce point de vue consiste à utiliser, pour alimenter les électrolyseurs d'hydrogène, l'énergie des centrales nucléaires produite pendant les heures creuses, lorsque la consommation d'électricité baisse (heures nocturnes, etc.).

La *méthode thermochimique* de préparation de l'hydrogène a pour base la décomposition de l'eau par l'énergie thermique qu'on compte produire à l'aide de réacteurs nucléaires refroidis par l'hélium en utilisant la chaleur de l'hélium sortant du réacteur. La quantité de chaleur théorique Q_{th} nécessaire à la décomposition thermochimique de l'eau est déduite des relations thermodynamiques

$$Q_{th} = E/\eta_c = \Delta G^\circ/\eta_c \tag{8.32}$$

où E est l'énergie de la chaleur fournie par une source de température T_1;

ΔG° la variation d'énergie libre de Gibbs lors de la décomposition de l'eau;

η_c le rendement du cycle de Carnot réalisé entre la température supérieure T_1 et la température ambiante T_2.

La formule (8.32) est analogue au rapport électrochimique (8.27) considéré plus haut. La décomposition directe de l'eau selon la réaction

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2 + \Delta H$$

ne peut se produire, car à la température élevée que cette réaction nécessite (près de 1000 °C), sa constante d'équilibre ne vaut que $1{,}48 \cdot 10^{-6}$, ce qui répond à une pression partielle de H_2 et de O_2 dans le mélange réactionnel de l'ordre de 10^{-1} Pa (10^{-6} atm). Le processus n'est possible que si l'on remplace la réaction de décomposition directe de l'eau par un cycle thermochimique comportant plusieurs réactions, dont chacune posséderait une constante d'équilibre suffisamment élevée pour permettre sa réalisation pratique. On a étudié et proposé un bon nombre de cycles thermochimiques pour la décomposition de l'eau à une température qui permettrait d'utiliser la chaleur des gaz de refroidissement des piles nucléaires. Dans la plupart des cycles proposés, les substances intermédiaires présentent une grande affinité pour l'hydrogène ou pour l'oxygène: ce sont halogènes, éléments du groupe VI (soufre), métaux du groupe II (Mg, Ba, Ca) et éléments de transition à degré d'oxydation variable (V, Fe). Voici en guise d'exemple un cycle thermochimique de

réactions conduisant à la décomposition de l'eau en H_2 et O_2:

$$\text{Hg (vapeur)} + 2\text{HBr (gaz)} \xlongequal{300\,°\text{C}} \text{HgBr}_2 \text{ (liquide)} + \text{H}_2 \text{ (gaz)} \quad (1)$$

$$\text{HgBr}_2 \text{ (liquide)} + \text{Ca (OH)}_2 \text{ (solution)} = \text{CaBr}_2 \text{ (solution)} + \\ + \text{HgO (solide)} + \text{H}_2\text{O(liquide)} \quad (2)$$

$$\text{HgO (solide)} \rightarrow \text{Hg (liquide)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (gaz)} \quad (3)$$

$$\text{CaBr}_2 \text{ (solution)} + 2\text{H}_2\text{O (vapeur)} \xlongequal[10\text{ MPa}]{650\,°\text{C}} \text{Ca (OH)}_2 \text{ (solution)} + 2\text{HBr (gaz)} \quad (4)$$

Tout le processus thermochimique de décomposition de l'eau forme un cycle fermé, car toutes les espèces de départ sont séparées des produits de réaction et recyclées, à l'exception de l'eau consommée pour fournir H_2 et O_2. La température la plus élevée de ces réactions ne dépasse pas 700 °C, ce qui permet d'utiliser un fluide caloporteur ayant une température de 800-900 °C à la sortie d'un réacteur nucléaire.

Jusqu'à présent, aucun des cycles thermochimiques proposés n'a été réalisé industriellement, d'où l'absence de données sur le rendement des cycles et sur les frais relatifs à la fabrication de l'hydrogène par ces procédés.

La *méthode combinée* de préparation de l'hydrogène consiste à associer des étapes thermo et électrochimiques. On s'attend à ce que cette combinaison permettra de mettre en valeur les avantages de chacun des procédés considérés : l'électrochimie est familière et se contente d'un appareillage simple, alors que la thermochimie, plus économique, est encore mal assimilée et comporte des étapes difficiles à réaliser industriellement. Un exemple en est fourni par le cycle combiné à acide sulfurique, destiné à préparer hydrogène et oxygène à partir de l'eau. Le procédé se compose de deux phases: la première (a) est thermochimique, c'est une réaction endothermique opérée à 900 °C:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad (a)$$

La seconde phase (b) est un processus électrochimique à basse température:

$$2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 2e^- = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (b)$$

La réaction (b) n'est possible que par voie électrolytique, car sa constante d'équilibre et son rendement théorique en hydrogène sont extrêmement petits.

Une telle installation combinée peut recevoir l'énergie d'un réacteur nucléaire refroidi par les gaz qui alimenterait l'étage thermochimique en chaleur perdue et l'étage électrochimique en énergie

électrique. La tension théorique v_{th} pour la réaction (b) à 25 °C est inférieure à celle que nécessiterait l'électrolyse directe de l'eau : elle vaut 0,17 V (pour l'électrolyse de l'eau $v_{th\ (25\ °C)} = 1{,}23$ V). Les frais prévisionnels pour une installation combinée sont moins élevés que pour l'électrolyse de l'eau. Le rendement global du procédé devrait atteindre 35 à 37 %. A l'avis de certains spécialistes, la combinaison des étapes thermochimiques et électrochimiques est la voie la plus prometteuse pour réaliser la grande production de l'hydrogène à partir de l'eau.

CHAPITRE 9

TECHNOLOGIE DE L'AZOTE FIXÉ

9.1. Méthodes de la fixation de l'azote atmosphérique

L'azote est un des quatre éléments sans lesquels la cellule vivante ne peut exister. Selon Engels, « la Vie est le mode d'existence des corps protéiques ». L'azote, constituant indispensable de la protéine, est donc biologiquement plus précieux que les métaux nobles les plus rares.

Restituer les réserves d'azote dans le sol sous une forme assimilable par les plantes (engrais chimiques azotés) est un problème économique d'extrême importance, dont dépend pour beaucoup le bien-être de la société humaine.

Les composés azotés jouent un rôle très important dans l'industrie. La fabrication de colorants, de certaines matières plastiques, de produits pharmaceutiques et autres consomme des composés de l'azote. Dans la nature, on trouve très peu de sources d'azote fixé d'intérêt industriel. De grosses réserves de salpêtre sodique existent au Chili et en Afrique du Sud, mais elles s'épuisent par suite de leur exploitation intense. C'est l'air qui est la grande source inépuisable de l'azote. A cause de l'inertie de l'azote, pendant longtemps on n'avait pu arriver à le fixer. C'est seulement au début de notre siècle qu'on a trouvé trois méthodes de synthèse de composés à partir de l'azote élémentaire : à l'arc, au cyanamide et par synthèse directe de l'ammoniac.

Le *procédé à l'arc* consiste à combiner azote et oxygène à haute température (dans la flamme d'un arc électrique). Aujourd'hui, on recommence à s'intéresser à ce procédé grâce au développement des techniques utilisant le plasma.

Le *procédé au cyanamide* utilise la faculté qu'a le carbure de calcium finement réduit à une température voisine de 1000 °C de réagir sur l'azote suivant l'équation

$$CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C - 302\ \text{kJ}$$

A l'heure actuelle, la part de l'azote fixé produit par le procédé au cyanamide est insignifiante.

La méthode de la fixation de l'azote par *synthèse directe de l'ammoniac* consiste à faire réagir l'azote et l'hydrogène :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 - 112\ \text{kJ}\ \ (500\,°C,\ 30\ \text{MPa})$$

Economiquement et techniquement, ce procédé est plus avantageux que toutes les autres techniques de fixation de l'azote élémentaire.

La première usine d'ammoniac synthétique fut construite en 1913 et en un temps bien court (15 à 20 ans) ce procédé a pratiquement supplanté tous les autres.

En règle générale, la production de l'ammoniac synthétique dans les pays les plus développés croît d'une façon régulière, bien qu'on observe certaines fluctuations de conjoncture dans quelques pays à économie de marché, dues à la crise (*Tableau 13*).

Tableau 13

Evolution de la production de l'ammoniac synthétique par les pays les plus développés[1]

Pays	Production en millions de tonnes		
	1978	1979	1980
U.R.S.S.	13,936	14,928	16,732
Tchécoslovaquie	0,987	0,977	1,029
Bulgarie	0,959	0,951	1,009
Etats-Unis	15,563	16,839	17,305
R.F.A.	1,955	1,161	2,044
France	2,034	2,150	2,085
Canada	2,343	2,405	2,555
Italie	1,756	1,773	1,713
Japon	0,126	0,119	
Espagne	1,072	1,006	0,903

[1] Les données figurant dans les *Tableaux 13* à *17* sont celles de l'ONU. Commission économique européenne. Revue annuelle de l'industrie chimique pour 1980. Organisation des Nations Unies, New York, 1981.

9.2. Fabrication du mélange azote-hydrogène et son épuration en vue de synthétiser l'ammoniac

L'azote destiné à préparer le mélange azote-hydrogène est obtenu par liquéfaction de l'air soumis ensuite à la rectification rendue possible grâce aux points d'ébullition différents des constituants de l'air. Sous la pression normale, l'azote bout à —195,8 °C et l'oxygène à —183 °C. Cette différence de 12,8 °C suffit tout à fait pour qu'on puisse séparer par rectification l'air liquide en azote et oxygène industriellement purs.

L'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac peut être obtenu par: 1° conversion du méthane (ou de ses homologues gazeux) par la vapeur d'eau; 2° conversion de l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau; 3° craquage du méthane; 4° électrolyse de l'eau; 5° séparation du gaz de cokerie (cf. le *Chapitre 8*). On se sert le plus souvent de la

conversion du méthane et de l'oxyde de carbone, ainsi que de la séparation du gaz de cokerie.

Les gaz préparés par un des procédés mentionnés sont mélangés dans un rapport déterminé et envoyés dans l'unité de synthèse d'ammoniac. Mais usuellement la synthèse de l'ammoniac est effectuée non pas à partir de l'azote et de l'hydrogène préparés séparément, mais à partir d'un mélange azote-hydrogène obtenu par conversion du méthane et de l'oxyde de carbone en présence de vapeur d'eau et d'oxygène atmosphérique (v. pp. 242 à 246).

Les catalyseurs de la conversion du méthane, de la conversion de l'oxyde de carbone et de la synthèse de l'ammoniac sont empoisonnés par certaines impuretés que le mélange gazeux contient ordinairement. Le poison catalytique très fort est l'hydrogène sulfuré, ainsi que les composés organiques du soufre. Le gaz est donc soigneusement débarrassé de ces impuretés.

On sépare l'hydrogène sulfuré des gaz par voie sèche ou humide.

Un des *procédés de séparation par voie sèche* consiste en adsorption de l'hydrogène sulfuré par une masse solide composée d'hydroxyde ferrique additionné d'oxyde de calcium et de sciure de bois. Au contact de cette masse, le sulfure d'hydrogène réagit sur l'hydroxyde ferrique actif en formant le sulfure de fer:

$$Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 \cdot xH_2O + 3H_2O$$

Le sulfure de fer est ensuite oxydé par l'air:

$$2Fe_2S_3 \cdot xH_2O + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O + 6S$$

La masse ayant accumulé jusqu'à 50% de soufre est utilisable comme matière première de la fabrication du gaz sulfureux.

Parmi les *procédés de séparation par voie humide*, on applique le plus souvent l'absorption de l'hydrogène sulfuré par une solution alcaline d'oxythioarséniates ou par une solution de monoéthanolamine. Dans le premier de ces procédés, H_2S est absorbé suivant la réaction

$$Na_3AsS_3O + H_2S \rightarrow Na_3AsS_4 + H_2O$$

La solution sortant de l'absorbeur passe dans un régénérateur où elle est soumise au soufflage d'air qui libère du soufre élémentaire:

$$Na_3AsS_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow Na_3AsS_3O + S$$

La solution est renvoyée dans l'absorbeur.

L'absorption de H_2S par la solution de monoéthanolamine $NH_2CH_2CH_2OH$ est opérée dans un absorbeur à 20-30 °C:

$$2NH_2CH_2CH_2OH + H_2S \rightleftharpoons S(NH_3CH_2CH_2OH)_2$$

Dans le désorbeur, on porte la température à 100 °C en renversant le sens de cette réaction. Ainsi, on régénère l'absorbant tout en obtenant de l'hydrogène sulfuré concentré.

Epuration du gaz converti. Le gaz converti renferme, à côté de l'azote et de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et une faible proportion d'hydrogène sulfuré (jusqu'à 0,1 %). Les oxydes de carbone et l'hydrogène sulfuré sont des poisons catalytiques puissants dans la synthèse de l'ammoniac. Il convient donc d'éliminer complètement ces impuretés.

L'épuration du gaz se fait par plusieurs procédés différents: 1° adsorption par des sorbants solides; 2° absorption par des sorbants liquides; 3° condensation des impuretés par refroidissement poussé; 4° hydrogénation catalytique. L'industrie a rarement recours aux procédés par adsorption. Le procédé par condensation utilisant le froid poussé est appliqué au mélange azote-hydrogène préparé au départ du gaz de cokerie. L'hydrogénation catalytique est utilisée à l'étape finale de l'épuration pour éliminer de faibles quantités de CO, CO_2 et O_2 dans la colonne de catalyse préliminaire que l'on place immédiatement en amont de la colonne de synthèse d'ammoniac. Le procédé faisant appel aux sorbants liquides (il utilise les processus d'absorption-désorption types) occupe une grande place dans la pratique industrielle.

La séparation de CO_2 contenu dans le gaz converti se fait en deux étapes: 1° absorption par de l'eau froide sous une pression de 1,6 à 2,5 MPa; 2° absorption du dioxyde de carbone restant par les solutions aqueuses d'alcalis ou de monoéthanolamine. Grâce au bon pouvoir absorbant de la monoéthanolamine vis-à-vis non seulement de CO_2, mais aussi de H_2S, on a parallèlement une séparation fine de l'hydrogène sulfuré. Le gaz est débarrassé de CO_2 dans les scrubbers: colonnes remplies de garnissage et arrosées par le haut avec de l'eau froide, le gaz montant du bas. La teneur résiduelle du gaz lavé en CO_2 est égale à 1,5-2 %.

La deuxième étape — l'absorption de CO_2 et H_2S par les solutions aqueuses d'alcalis ou, plus souvent, de monoéthanolamine — est également opérée dans des tours de lavage à garnissage. La monoéthanolamine absorbe CO_2 à 35-40 °C selon la réaction

$$2NH_2CH_2CH_2OH + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (OHCH_2CH_2NH_3)_2 \cdot CO_3$$

Les carbonates ou les hydrogénocarbonates résultant de l'absorption se dissocient à 105-125 °C en dégageant CO_2 et en libérant la monoéthanolamine qui, après refroidissement, est de nouveau utilisée pour l'absorption. Le dioxyde de carbone dégagé, d'une concentration très élevée (jusqu'à 99 % de CO_2), peut servir à fabriquer carbamide, carbonate de sodium, acide carbonique solidifié. Après épuration, le gaz de synthèse ne renferme que 0,003 % de CO_2.

La séparation de l'oxyde de carbone se fait usuellement à l'aide de solutions ammoniacales de sels de cuivre (I) qui forment avec CO des composés de coordination. On emploie des sels d'acides faibles: carbonique, formique et acétique.

Le pouvoir absorbant de ces solutions, peu important, augmente

considérablement parallèlement à l'accroissement de pression et à l'abaissement de température. Cela explique les pressions élevées utilisées pour débarrasser le gaz de CO (allant jusqu'à 30 MPa), la température de l'absorbant étant de l'ordre de 10 °C. Pour régénérer la solution absorbante, on la soumet à la pression normale et à une température voisine de 80 °C. La solution régénérée est recyclée. La teneur résiduelle en CO du gaz épuré est inférieure à 0,002 %.

Une technique récente consiste à débarrasser les gaz de CO par barbotage du gaz traité à travers de l'azote liquide. La condensation qui a alors lieu permet une séparation très poussée non seulement de l'oxyde de carbone, mais aussi de l'oxygène.

9.3. Synthèse de l'ammoniac. Principes physico-chimiques

Le procédé de synthèse de l'ammoniac a pour base la réaction exothermique au cours de laquelle le volume de gaz diminue:

$$N_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3-112\ \text{kJ} \quad (500\,°C,\ 30\ \text{MPa})$$

En conformité avec le principe de Le Chatelier, pour déplacer l'équilibre de cette réaction vers la droite, il faut abaisser la température et élever la pression. Si l'on veut transformer près de 97 %

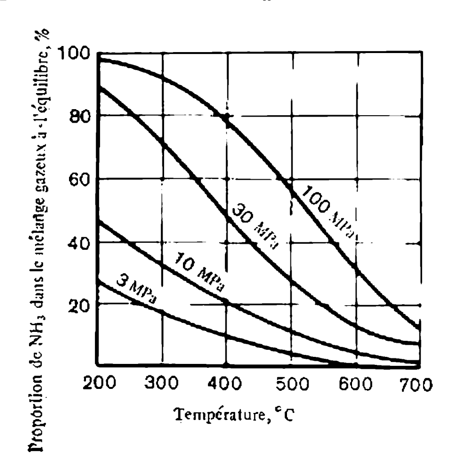


Fig. 103. Rendement en ammoniac à l'équilibre en fonction de la température pour quelques pressions différentes

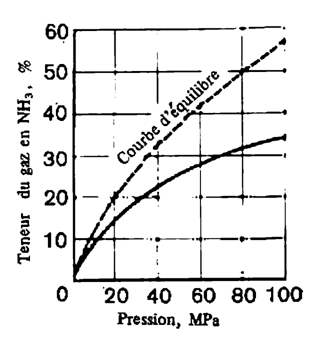


Fig. 104. Rendement en ammoniac en fonction de la pression ($V = 30\,000 h^{-1}$; $t = 500$ °C; catalyseur au fer)

de l'azote et de l'hydrogène en ammoniac à 400 °C, on doit appliquer une pression supérieure à 350 MPa. Quand la température baisse, le rendement à l'équilibre s'accroît également. Le rendement en ammoniac à l'équilibre en fonction de la température et de la pression est présenté fig. 103. A 450 °C et sous 10 MPa, le mélange gazeux en

équilibre ne renferme que près de 16 % de NH_3, alors que sous 30 MPa le rendement à l'équilibre atteint déjà 36 %. Mais l'effet de la pression sur le rendement pratique en ammoniac va décroissant (fig. 104) ; les très hautes pressions ne sont donc pas rentables.

Le rendement s'accroît quand la température baisse. Mais alors on voit diminuer la vitesse du processus catalytique et, par conséquent, la production totale de l'atelier. Même à une température relativement haute, la barrière énergétique d'activation des molécules d'azote est trop élevée et la formation de l'ammoniac se produit très lentement. Afin de baisser l'énergie d'activation, on conduit le procédé de synthèse sur catalyseurs solides à 400-500 °C.

De nombreux métaux exercent une action catalytique sur la réaction de synthèse : manganèse, fer, rhodium, tungstène, rhénium, osmium, platine, uranium et autres (c'est-à-dire les éléments possédant des cases *d* et *f* vacantes). Fer, osmium, rhénium et uranium sont les catalyseurs les plus actifs. Mais les trois derniers sont par trop chers et l'uranium est de plus dangereux à manipuler.

L'industrie soviétique utilise un catalyseur au fer additionné de Al_2O_3, K_2O, CaO et SiO_2, suffisamment actif et résistant aux surchauffes locales. Les composés sulfurés l'empoisonnent de façon irréversible, alors qu'en présence de l'oxygène et de certains composés oxygénés, surtout de CO, le catalyseur est empoisonné réversiblement, mais très vite et par des concentrations très faibles.

On peut représenter l'action du catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac en tant qu'une série d'actes élémentaires : 1° diffusion de l'azote et de l'hydrogène du volume gazeux vers la surface du grain catalytique et dans ses pores ; 2° adsorption activée de l'azote et de l'hydrogène par la surface du catalyseur ; 3° interaction chimique entre l'azote et l'hydrogène formant des composés intermédiaires avec le catalyseur ; selon la conception électronique de la catalyse, l'hydrogène cède ses électrons au catalyseur qui les transmet à l'azote, l'équilibre électronique étant ainsi rétabli. Le réarrangement des combinaisons superficielles N·Cat et H·Cat passe successivement par les composés inférieurs azote + hydrogène : imide NH, amide NH_2 et, enfin, ammoniac NH_3 ; 4° désorption de l'ammoniac et sa diffusion dans le volume de gaz.

De nombreuses études effectuées ont montré que l'étape limitative de la catalyse proprement dite est l'adsorption activée de l'azote, ce qui découle assez nettement de l'équation exprimant la vitesse du procédé de synthèse de l'ammoniac pour un état voisin de l'équilibre :

$$u = \frac{dp_{NH_3}}{d\tau} = \left[k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right)^{1-\alpha}\right] \beta \qquad (9.1)$$

où k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse des réactions directe et inverse ;

p les pressions partielles des gaz correspondants ;

α un coefficient variant entre 0 et 1 en fonction de la proportion de la surface du catalyseur recouverte par l'azote adsorbé;
β un coefficient tenant compte de l'effet de la pression sur les constantes de vitesse k_1 et k_2.

Les valeurs extrêmes du coefficient α montrent que la vitesse de la catalyse est déterminée par la vitesse de l'adsorption de l'azote. En effet, si l'adsorption de N_2 ne se produit pas ($\alpha = 0$),

$$u_1 = k_1 p_{N_2} - k_2 \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}} \tag{9.2}$$

c'est la réaction inverse qui a pratiquement lieu (dissociation de l'ammoniac). Dans le cas où l'azote recouvre toute la surface du catalyseur ($\alpha = 1$),

$$u_2 = k_1 p_{N_2} \frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}} - k_2 \tag{9.3}$$

on n'a pratiquement que la réaction directe. Dans les conditions de fabrication $\alpha \leqslant 0{,}5$.

L'équation d'Arrhenius [v. (3.40)] définit les constantes de vitesse des réactions directe et inverse en fonction de la température. L'énergie apparente d'activation qui figure dans cette équation vaut 176 kJ/mol pour le catalyseur au fer additionné de deux promoteurs.

Habituellement, on caractérise l'activité catalytique à l'aide de la constante de vitesse k proportionnelle à k_1. La pression étant élevée, la constante de vitesse de réaction k devient également une fonction de la pression totale:

P, MPa	0,1	10	20	30	50
k/k_p	1,00	0,92	0,80	0,75	0,65

La valeur de la constante de vitesse k et la teneur de la phase gazeuse en ammoniac sont liées entre elles par la relation

$$k = P^{0,5} V_0 \int_{N_1}^{N_2} \frac{N_{NH_3} (1 - N^2_{NH_3})\, dN_{NH_3}}{(1 + N_{NH_3})^2 [L^2 (1 - N_{NH_3})^4 - N^2_{NH_3}]^2} \tag{9.4}$$

où N_{NH_3} est la fraction molaire de l'ammoniac;
V_0 la vitesse volumique du gaz ramenée à la teneur nulle en ammoniac.

La vitesse volumique V_0 est liée à la vitesse volumique d'entrée V'_0 et de sortie V''_0 par la relation

$$V_0 = V'_0 (1 - N'_{NH_3}) = V''_0 (1 - N''_{NH_3}) \tag{9.5}$$

où N'_{NH_3} et N''_{NH_3} sont respectivement la fraction molaire de l'ammoniac à l'entrée et à la sortie de l'appareil.

Le paramètre L est calculable à l'aide de l'équation

$$L=\frac{N^*_{NH_3}}{(1-N^*_{NH_3})^2} \tag{9.6}$$

$N^*_{NH_3}$ étant la fraction molaire de l'ammoniac dans la phase gazeuse en équilibre.

Pour un calcul approché, on utilise ordinairement la formule

$$k=-0{,}5P^{0,5}V_0(1-N_{NH_3})^{3,5}\ln\left[1-\frac{N^2_{NH_3}}{L^2(1-N_{NH_3})^4}\right] \tag{9.7}$$

La vitesse de réaction et le rendement de l'atelier de synthèse qui en dépend sont donc déterminés, pour beaucoup, par la vitesse

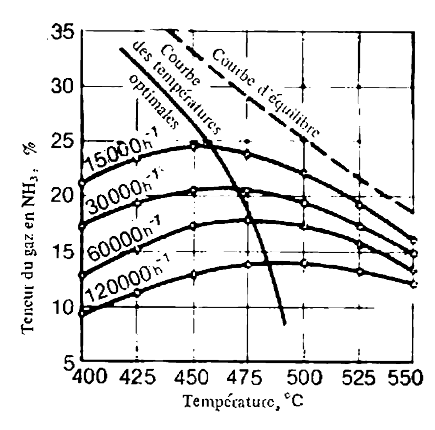


Fig. 105. Rendement en ammoniac en fonction de la température pour quelques vitesses volumiques différentes du mélange azote-hydrogène (P = 30 MPa)

Fig. 106. Rendement du catalyseur en fonction de la vitesse volumique V_0 pour quelques pressions différentes (t = 500 °C)

volumique, la température opératoire et la pression dans le système.

Le rendement en ammoniac en fonction de la vitesse volumique et de la température dans une synthèse conduite sous 30 MPa sur catalyseur au fer est montré fig. 105, dont il découle qu'à chaque vitesse volumique répond une température optimale assurant le rendement maximal et que le rendement diminue quand la vitesse volumique augmente.

Il existe une certaine relation entre la vitesse volumique et le rendement en ammoniac, exprimée par le rendement du catalyseur: production d'ammoniac (en kg) par mètre cube de masse de contact et par heure:

$$G=0{,}77\,VN_{NH_3} \tag{9.8}$$

où 0,77 est la masse de 1 m³ d'ammoniac dans les conditions normales;

N_{NH_3} la fraction molaire de l'ammoniac dans le gaz après catalyse.

Si la vitesse volumique augmente de 15 000 jusqu'à 120 000 h^{-1} (de 8 fois), le rendement maximal en ammoniac diminue moins que de moitié (v. fig. 105). Par conséquent, l'augmentation de la vitesse volumique améliore le rendement du catalyseur, car alors le produit VN_{NH_3} croît malgré la diminution de N_{NH_3}. La figure 106 montre le rendement du catalyseur en fonction de la vitesse volumique pour plusieurs pressions différentes. L'accroissement de vitesse volumique se traduit donc par un meilleur rendement de l'installation, alors que le rendement en ammoniac par cycle diminue quelque peu. Cela est caractéristique de beaucoup de procédés utilisant le recyclage.

La synthèse de l'ammoniac est l'exemple type d'une fabrication où l'on procède par recyclage, en renvoyant dans l'installation le mélange azote-hydrogène n'ayant pas réagi après en avoir extrait l'ammoniac formé. Dans un tel procédé, on peut augmenter considérablement la vitesse volumique. Les premières usines tournaient à V_0 = 5 000 à 10 000 h^{-1}. Aujourd'hui, on opère usuellement avec une vitesse volumique allant jusqu'à 40 000 h^{-1}. Le choix de la vitesse volumique est fait en prenant en considération les contraintes économiques. D'une façon générale, le rendement total augmente lorsque la vitesse volumique croît; mais on est alors en présence d'un volume accru de gaz n'ayant pas réagi qu'il faut recycler, d'où une consommation plus importante d'énergie électrique pour le transport, le chauffage et le refroidissement de ces gaz et la nécessité d'avoir des tuyauteries et des réacteurs plus gros. Un autre obstacle qui limite l'accroissement de V_0 est le fait qu'à de grandes vitesses volumiques l'azote et l'hydrogène entrent en réaction en moindres proportions et la chaleur de réaction devient insuffisante pour maintenir la température requise dans la colonne de synthèse. Un bon rendement des ateliers de synthèse de l'ammoniac, associé à une bonne rentabilité du procédé, sera assuré, si on utilise les vitesses volumiques élevées tout en maintenant le régime optimal de température (v. la courbe des températures optimales de la figure 105), qu'on se sert d'un mélange azote-hydrogène très pur et qu'on emploie des catalyseurs suffisamment actifs.

9.4. Méthodes de fabrication de l'ammoniac

Les *méthodes industrielles de synthèse de l'ammoniac* se subdivisent en trois groupes, si l'on considère les pressions appliquées: 1° basse pression, moins de 10 MPa; 2° pression moyenne, 20 à 30 MPa; 3° haute pression, 75 à 100 MPa. Aujourd'hui, la majeure partie de l'azote produit dans le monde entier l'est dans des systèmes à pression moyenne.

Lors de l'étude des grandes installations industrielles utilisant les dernières réalisations scientifiques et techniques, on doit se préoccuper de minimiser les dépenses d'installation, de matériaux

et d'énergie, d'obtenir un bas pris de revient des produits fabriqués et un rendement de travail élevé. Dans la fabrication de l'ammoniac, on atteint cet objectif en créant de grands ensembles d'appareils formant une seule ligne de fabrication et utilisant le plus complètement possible la chaleur à bas et à haut potentiel.

La chaleur haut potentiel des fumées et du gaz converti est récupérée pour obtenir de la vapeur haute pression qui fait tourner les turbines commandant les compresseurs. La chaleur bas potentiel sert à préparer de la vapeur basse pression, à réchauffer l'eau, à obtenir du froid, etc. Dans les systèmes récents, on introduit souvent des appareils à aéroréfrigérants qui permettent de réduire la consommation d'eau. On trouvera fig. 107 le schéma d'une installation de capacité 1 500 t/jour avec conversion du méthane par la vapeur, puis par l'air; conversion de CO à haute température; élimination de CO_2 à la monoéthanolamine; élimination définitive de CO et de CO_2 par hydrogénation catalytique et synthèse de l'ammoniac.

Le gaz naturel amené sous 4 MPa est désulfuré avant d'être mélangé à de la vapeur dans le rapport de 3,7 à 1. Réchauffé dans l'échangeur de chaleur par les gaz perdus, il passe dans le four tubulaire où l'on brûle du gaz naturel. La conversion du méthane par la vapeur d'eau en oxyde de carbone est opérée sur catalyseur au nickel à 800-

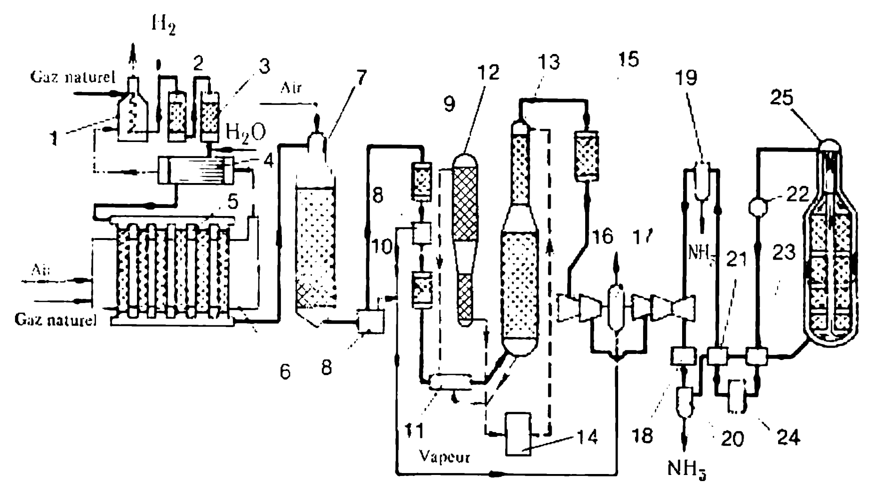


Fig. 107. Schéma de principe de la synthèse de l'ammoniac sous pression moyenne: *1* — préchauffeur de gaz naturel; *2* — réacteur d'hydrogénation du soufre organique; *3* — adsorbeur d'hydrogène sulfuré; *4* — échangeur de chaleur; *5* — réacteur tubulaire pour la conversion du méthane; *6* — foyer; *7* — réacteur à cuve pour la conversion du méthane; *8* — chaudière à vapeur; *9* — convertisseur de CO (1er étage); *10* — convertisseur de CO (2e étage); *11* — échangeur de chaleur; *12* — régénérateur de CO_2; *13* — absorbeur de CO_2; *14* — aéroréfrigérant; *15* — appareil de méthanisation; *16* — turbocompresseur avec turbine à gaz; *17* — turbine à vapeur; *18* — réfrigérant à ammoniac; *19* — séparateur primaire; *20* — séparateur secondaire; *21* — échangeur de chaleur à refroidissement; *22* — réchauffeur d'eau des chaudières à vapeur; *23* — échangeur de chaleur « chaud »; *24* — aéroréfrigérant; *25* — colonne de synthèse à plateaux
— — gaz technologique; — — — solution d'éthanolamine; ——— vapeur; — · — fumées

850 °C. Après le premier étage de la conversion le gaz contient 9-10 % de méthane. Ce gaz, mélangé d'air, passe dans le convertisseur vertical où le méthane résiduel est converti par l'oxygène de l'air à 900-1000 °C, le rapport vapeur: gaz valant 0,8: 1. Le gaz sortant du convertisseur est envoyé dans la chaudière de récupération qui produit de la vapeur à haute pression et température (10 MPa, 480 °C) alimentant les turbines à gaz des compresseurs centrifuges. Après la chaudière de récupération, le gaz subit la conversion de son oxyde de carbone qui est opérée en deux étapes: d'abord dans un convertisseur à catalyseur Fe-Cr, à 430-470 °C, puis dans un autre convertisseur à 200-260 °C, sur catalyseur à Zn-Cr-Cu. Une chaudière de récupération est prévue entre ces deux étages de la conversion. La chaleur du mélange gazeux qui sort du second convertisseur de CO est utilisée pour régénérer la solution de monoéthanolamine du scrubber destiné à débarrasser le gaz de CO_2.

Ensuite, le gaz va dans le scrubber arrosé avec une solution froide de monoéthanolamine où l'on procède à l'élimination de CO_2, CO et O_2, opérée à 30-40 °C. A la sortie de l'absorbeur, le gaz renferme encore une certaine quantité de poisons oxygénés (CO jusqu'à 0,3 % ; CO_2 30 à 40 cm^3/m^3) qui sont hydrogénés à 280-350 °C sur du nickel. La chaleur du gaz épuré et hydrogéné sert à réchauffer l'eau d'alimentation. Le refroidissement est poursuivi dans l'aéroréfrigérant, l'eau libérée étant séparée dans le séparateur d'humidité (non représentés).

Pour mettre le mélange azote-hydrogène sous une pression de 30 MPa et faire circuler le gaz dans le groupe de synthèse, on utilise un compresseur centrifuge entraîné par une turbine à vapeur à condensation. La dernière roue du compresseur, celle qui assure la circulation, est placée dans un compartiment isolé ou réunie avec le quatrième étage. Le mélange azote-hydrogène frais est additionné de mélange recyclé avant le système de condensation secondaire constitué d'un réfrigérant à ammoniac et d'un séparateur, traverse ensuite deux échangeurs de chaleur et pénètre enfin dans la colonne de synthèse à plateaux. Le gaz ayant réagi, dont la température s'élève à 320-380 °C, passe successivement par le réchauffeur d'eau d'alimentation, l'échangeur « chaud », l'aéroréfrigérant et l'échangeur « froid», le séparateur d'ammoniac liquide et arrive sur la roue de circulation du compresseur. L'ammoniac liquide séparé est envoyé dans le réservoir de stockage.

La teneur du mélange recyclé en ammoniac (après séparation) dépend de la température et de la pression. A —5 °C et sous 30 MPa, sa teneur résiduelle en NH_3 est de l'ordre de 2,5 %.

La *colonne de synthèse* est le principal appareil de l'installation de synthèse de l'ammoniac. Ces colonnes sont exécutées en aciers alliés spéciaux. Dans les conditions de températures et de pressions hautes, l'ammoniac et, surtout, l'hydrogène réagissent sur l'acier en altérant ses caractéristiques mécaniques.

La figure 108 représente une colonne de synthèse d'ammoniac à quatre plateaux, prévue pour une pression moyenne. C'est un cylindre haut d'environ 30 m et d'un diamètre voisin de 1,5 m, fait en un acier spécial résistant aux hautes pressions et températures et à l'attaque de l'hydrogène, de l'azote et de l'ammoniac. Le gaz froid pénètre par la partie inférieure de la colonne et s'élève dans l'espace entre le corps de la colonne *1* et la caisse de catalyse *2*. Dans la partie supérieure du réacteur le gaz pénètre dans l'espace entre les tubes de l'échangeur *4* où il est porté à près de 420 °C par la chaleur du gaz converti sortant de la colonne de synthèse par les tubes de l'échangeur *4*. Le gaz réchauffé traverse, l'une après l'autre, quatre couches de catalyseur (*6*, *7*, *8* et *9*), avant de se trouver dans le tuyau central *10* qui le conduit vers l'échangeur *4*. La température du gaz y baisse jusqu'à quelque 330 °C.

La réaction de synthèse de l'ammoniac étant fortement exothermique, le gaz

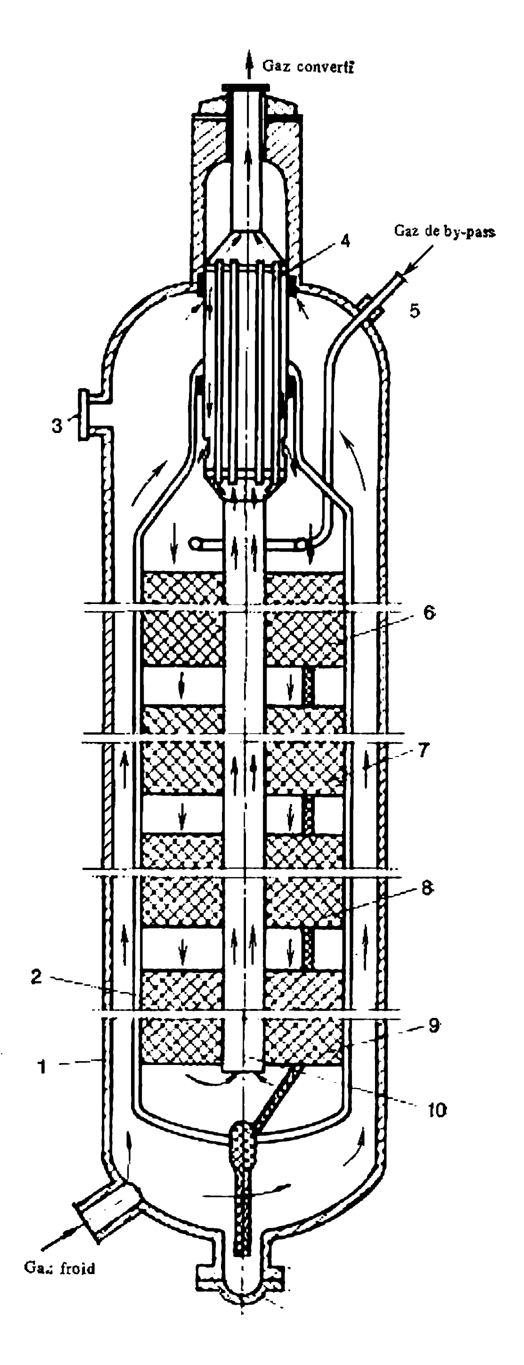


Fig. 108. Colonne de synthèse de l'ammoniac à quatre plateaux: *1* — corps de la colonne; *2* — corps de la caisse de catalyse; *3* — trappe de chargement; *4* — échangeur de chaleur; *5* — entrée en by-pass du gaz froid; *6*, *7*, *8* et *9* — Ire, IIe, IIIe, IVe couche de catalyseur; *10* — évacuation du gaz converti; *11* — trappe de déchargement du catalyseur

s'échauffe très considérablement sur les plateaux de catalyse (surtout sur les premiers où la quantité de substances initiales subissant la transformation est plus grande). La température s'écarte alors beaucoup de sa valeur optimale (v. fig. 105). Afin de pouvoir régler le régime thermique de la catalyse, il est prévu d'envoyer du gaz de synthèse froid dans chaque couche de catalyseur à l'aide du by-pass *5* (on ne l'a représenté que pour la première couche de catalyseur).

La colonne des dimensions indiquées fonctionnant sous une pression de 32 MPa et à une température comprise entre 300 et 520 °C produit par jour près de 1 400 t d'ammoniac.

Les orientations principales du développement de la production de l'ammoniac sont les suivantes: 1° coopération entre l'industrie de l'azote et celle de la synthèse organique de base, en utilisant comme matières premières le gaz naturel et les gaz de raffinerie; 2° augmentation de la taille des installations entières ou de leurs éléments (emploi des colonnes de synthèse d'un diamètre de 2,5 m, et ainsi de suite); 3° tendance à utiliser des pressions moins élevées par emploi de catalyseurs plus actifs; 4° utilisation des colonnes fonctionnant sur lit fluidisé; 5° utilisation de la chaleur de réaction pour produire de la vapeur.

9.5. Fabrication de l'acide nitrique. Bases physiques et chimiques

L'*acide nitrique* HNO_3 pur est, à température ordinaire, un liquide incolore se congelant à —41 °C et bouillant à 86 °C. Le point d'ébullition maximal, 121,9 °C, est observé pour la solution à 69,2 % de HNO_3 qui est un mélange azéotrope. L'industrie soviétique produit deux espèces d'acide nitrique: acide dilué à 50-60 % de HNO_3 et acide concentré dont la teneur en HNO_3 atteint 96-98 %. L'acide nitrique dilué est utilisé principalement pour fabriquer les engrais azotés chimiques, avant tout le salpêtre d'ammonium qui est un engrais azoté concentré. L'acide nitrique concentré sert à produire explosifs, colorants, matières plastiques, vernis nitrocellulosiques, films cinématographiques et autres produits importants. L'acide nitrique est fabriqué à partir de l'ammoniac.

La fabrication de l'acide nitrique dilué au départ de l'ammoniac comporte les stades suivants.

1° Oxydation catalytique de l'ammoniac en oxyde d'azote (II):

$$4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+6H_2O-907\ \text{kJ} \qquad \text{(a)}$$

2° Oxydation de NO en NO_2:

$$2NO+O_2 \rightleftarrows 2NO_2-112\ \text{kJ} \qquad \text{(b)}$$

3° Absorption du dioxyde d'azote par l'eau avec formation d'acide nitrique dilué:

$$3NO_2+H_2O \rightleftarrows 2HNO_3+NO-136\ \text{kJ} \qquad \text{(c)}$$

L'oxyde d'azote (II) qui se dégage dans cette réaction s'oxyde en dioxyde, étant de nouveau absorbé.

Oxydation catalytique de l'ammoniac. La réaction principale d'oxydation de l'ammoniac (a) peut s'accompagner d'autres processus :

$$4NH_3+4O_2 \rightarrow 2N_2O+6H_2O-1105 \text{ kJ} \quad \text{(d)}$$

$$4NH_3+3O_2 \rightarrow 2N_2+6H_2O-1270 \text{ kJ} \quad \text{(e)}$$

$$4NH_3+6NO \rightarrow 5N_2+6H_2O-1809 \text{ kJ} \quad \text{(f)}$$

qui consomment inutilement de l'ammoniac.

Dans les conditions de fabrication, l'équilibre des réactions d'oxydation (a), (d) et (e) est entièrement déplacé vers la droite. Les constantes d'équilibre des réactions (a) et (e) calculées pour 750 °C ont des valeurs infiniment petites :

$$K_{(a)} = \frac{p^4_{NH_3} p^5_{O_2}}{p^4_{NO} p^6_{H_2O}} = 10^{-60} \quad (9.9)$$

$$K_{(e)} = \frac{p^4_{NH_3} p^3_{O_2}}{p^2_{N_2} p^6_{H_2O}} = 10^{-76} \quad (9.10)$$

La transformation de l'ammoniac en produits finis est donc presque totale à 750 °C. La vitesse globale du processus est déterminée par le rapport des vitesses des réactions (a) à (f). En l'absence du catalyseur, c'est la réaction d'oxydation en azote élémentaire qui est la plus rapide. Il est donc naturel que la fabrication d'acide nitrique utilise le *procédé d'oxydation sur catalyseurs* à effet sélectif qui accélèrent considérablement la réaction de préparation de NO par rapport aux autres réactions d'oxydation de l'ammoniac.

L'industrie emploie de préférence des catalyseurs au platine. L'oxydation de l'ammoniac sur catalyseur au platine est une des réactions catalytiques les plus rapides connues à ce jour. Dans les conditions industrielles, l'oxydation pratiquement totale de l'ammoniac est atteinte en $(1\text{-}2)\cdot 10^{-4}$ s.

La *vitesse d'oxydation catalytique* de l'ammoniac est fonction du régime opératoire et de la construction de la caisse de catalyse. Le procédé opéré sur catalyseurs actifs au platine relève du domaine de diffusion. Quand on emploie des catalyseurs moins actifs (à base d'oxydes) et qu'on opère à basse température en agitant énergiquement le mélange gazeux, l'oxydation de l'ammoniac dépend de la vitesse des actes catalytiques, le procédé relevant du domaine cinétique.

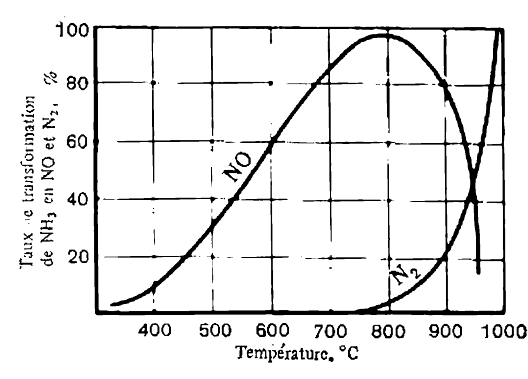
L'*accroissement de température* fait croître non seulement la vitesse de la réaction chimique, mais aussi le coefficient de diffusion de l'ammoniac dans le mélange. L'élévation de température est donc un moyen efficace pour accélérer le procédé d'oxydation se déroulant aussi bien dans le domaine cinétique que dans celui de diffusion. Mais une température supérieure à 800-850 °C se traduit par une

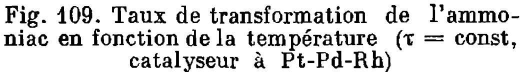
réduction rapide du rendement en NO, alors que la production de l'azote élémentaire augmente (fig. 109) ; elle est due à la réaction (e), ainsi qu'à la dissociation thermique de NH_3 et à d'autres réactions parasites. Sur catalyseur au platine, on maintient une température allant de 800 °C à la pression atmosphérique à 900 °C à une pression élevée qui réduit notablement le temps de contact de telle sorte que les réactions parasites n'ont pratiquement pas le temps de se dérouler. Quand on opère sur catalyseur peu actif à base d'oxydes (sans platine), on est obligé de prévoir un temps de contact des dizaines de fois plus long : alors la température optimale est de l'ordre de 700-750 °C.

L'*accroissement de pression* accélère l'oxydation de NH_3 du fait que les concentrations des espèces réagissantes deviennent plus importantes dans le volume de réaction. De plus, la pression élevée correspond à un meilleur rendement du catalyseur, par suite de la diminution du volume de mélange gazeux qui est inversement proportionnel à la pression.

Mais dans les conditions d'une pression élevée, beaucoup plus de particules très fines de platine sont entraînées par les gaz, ce qui rend l'acide produit plus cher, car le platine, métal très coûteux, est difficile à récupérer à partir de l'acide. Les appareils doivent avoir des parois plus épaisses, ce qui se répercute également sur leur coût. On opère donc avec des pressions comprises entre 0,2 et 1 MPa.

La *composition du mélange gazeux* influe sur le régime thermique et sur la vitesse globale de procédé, surtout lorsque l'étape limitative n'est pas la diffusion, mais la réaction chimique entre NH_3 et O_2. Si l'on se réfère à l'équation de la réaction (a), la consommation d'oxygène doit être de l'ordre de 1,25 mole par mole de NH_3, mais si l'on opère avec ces proportions des espèces réagissantes, le rendement en oxyde d'azote (II) sera très faible, inférieur à 65 % (fig. 110). Pratiquement, afin d'élever le taux d'oxydation de l'ammoniac, on




Fig. 109. Taux de transformation de l'ammoniac en fonction de la température (τ = const, catalyseur à Pt-Pd-Rh)

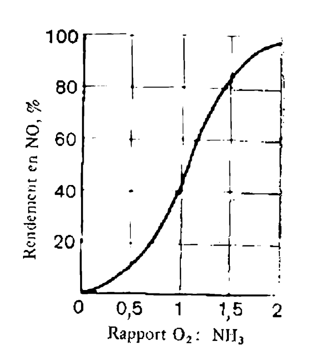


Fig. 110. Rendement en oxyde d'azote en fonction du rapport des concentrations en oxygène et en ammoniac

prend l'oxygène et l'ammoniac dans le rapport valant 1,8 à 2,0, ce qui fait que le mélange ammoniac-air renferme 9,5 à 10,5 % en volume d'ammoniac. Il ne faut pas oublier qu'à température ordinaire, le mélange d'ammoniac et d'air devient explosif quand sa teneur en ammoniac est comprise entre 16 et 27 %. A température élevée, ces limites sont encore plus étendues.

Les *catalyseurs industriels* du procédé d'oxydation de l'ammoniac se présentent sous forme d'un alliage du platine à 4 % de Pd et à 3 % de Rh. Les catalyseurs au platine ont la forme d'une toile en fils fins de diamètre 0,06 à 0,09 mm, ayant 1024 orifices par centimètre carré. Pour assurer une durée de contact déterminée, ces toiles sont assemblées en paquets placés dans la caisse de catalyse.

Un mètre carré de surface active de la toile de catalyse permet d'oxyder 600 kg d'ammoniac par jour sous pression atmosphérique et jusqu'à 3000 kg sous pression de 0,8 MPa. Mais quand la pression est aussi élevée (ou plus), le catalyseur au platine est vite détruit. Si, à la pression ordinaire, une tonne d'acide nitrique entraîne 0,04 à 0,06 g de platine, ces pertes atteignent 0,3-0,4 g quand on élève la pression. Une partie de Pt est captée et régénérée, mais la consommation de platine constitue quand même une part considérable du prix de revient de l'acide nitrique.

Pour économiser du platine, on conduit le procédé en deux étapes : l'ammoniac est oxydé en partie sur les toiles à base de platine et puis oxydé définitivement dans une couche de catalyseur granulaire non platiné. Ces catalyseurs sont constitués de différents mélanges d'oxydes ou de sels, dont les oxydes de fer ou de chrome et les sels de cobalt.

Le rendement spécifique du catalyseur au platine est élevé grâce à la rapidité de la réaction d'oxydation. Si la vitesse globale d'oxydation est déterminée par la vitesse de diffusion de l'ammoniac dans le gaz, l'intensité de l'action catalytique I [kmol/(m²·s·Pa)] se trouve caractérisée par l'équation

$$I = D/(RTl) \qquad (9.11)$$

D étant le coefficient de diffusion de l'ammoniac dans l'air ;
R la constante universelle des gaz ;
T la température absolue ;
l le parcours moyen de diffusion de la molécule d'ammoniac.

L'activité des catalyseurs peut diminuer notablement par suite de leur empoisonnement par certaines impuretés présentes dans le mélange gazeux ou de l'effet d'écran des suspensions mécaniques. Les composés soufrés et phosphorés sont les poisons catalytiques les plus puissants du procédé d'oxydation de l'ammoniac.

L'industrie se sert de plusieurs types de caisses de catalyse pour oxyder l'ammoniac. Leur principe de fonctionnement est cependant le même.

Quand on opère sous la pression atmosphérique sur catalyseur au

platine, on place dans l'appareil un paquet constitué de 3 à 4 toiles. La pression étant élevée, le nombre de toiles peut aller jusqu'à 18. Dans la catalyse à deux étages (fig. 111), on peut n'avoir que 1 à 3 toiles (sous pression élevée).

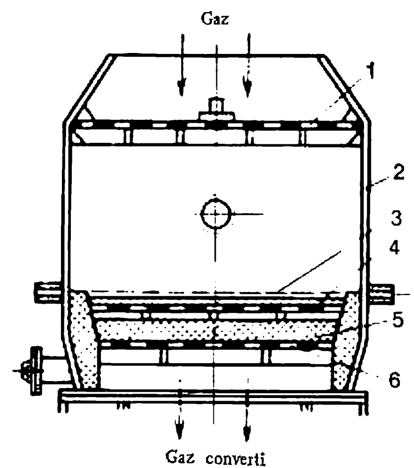


Fig. 111. Caisse de catalyse:
1 — grille de distribution; 2 — corps de l'appareil; 3 — toile à base de platine; 4 — couche de catalyseur non platiné; 5 — garnissage; 6 — grille d'appui

Oxydation de l'oxyde d'azote (II) en dioxyde. Les gaz nitreux issus de l'oxydation de l'ammoniac renferment près de 20 % en volume de NO, ainsi qu'oxygène, azote et vapeur d'eau. Pour préparer l'acide nitrique, il est nécessaire d'oxyder l'oxyde d'azote (II) en dioxyde. L'oxydation de NO par l'oxygène de l'air se déroule suivant la réaction réversible

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + 112 \text{ kJ}$$

Au cours de la réaction, le volume gazeux diminue et de la chaleur se dégage. Si l'on se réfère au principe de Le Chatelier, l'abaissement de température et l'élévation de pression déplaceront l'équilibre de cette réaction vers la droite. On trouvera ci-après les valeurs de la constante d'équilibre de la réaction d'oxydation

$$K_p = p^{*2}_{NO_2}/p^{*2}_{NO}p^{*}_{O_2} \tag{9.12}$$

pour quelques températures différentes:

t, °C	20	100	200	300	500	700	900
K_p, MPa^{-1}	$1{,}24 \cdot 10^{13}$	$1{,}82 \cdot 10^{7}$	$7{,}41 \cdot 10^{3}$	$4{,}55 \cdot 10$	$8{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}12 \cdot 10^{-3}$	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$

dont il découle qu'au-dessous de 100 °C la réaction ne se produit pratiquement que dans le sens de la formation de NO_2. A une température plus élevée, l'équilibre se déplace vers la gauche: au-dessus de 700 °C le dioxyde d'azote ne se forme pratiquement plus. NO_2 est donc absent dans les gaz chauds sortant de la caisse de catalyse et pour le préparer, il faut refroidir le mélange réactionnel jusqu'à une température inférieure à 100 °C. Cette réaction d'oxydation est remarquable par le fait qu'à la différence de la majorité écrasante des transformations chimiques sa vitesse diminue lorsque la température croît. Elle est 12 fois plus lente à 0 °C et 30 fois plus lente à 300 °C qu'à —130 °C. On procède donc à un refroidissement énergique du mélange réactionnel pour accroître la vitesse de transformation de NO en NO_2.

Le taux d'oxydation de NO augmente quand la pression croît. Dans les installations fonctionnant sous pression atmosphérique, l'oxydation de l'oxyde d'azote suivie d'absorption de NO_2 par l'eau n'est réalisée qu'à 92-93 %, tandis que sous pression élevée NO de départ est oxydé et puis absorbé par l'eau à 98-99 %. Voilà pourquoi, dans les ateliers d'acide nitrique fonctionnant sous pression atmosphérique, on est obligé d'installer encore de gros appareils pour oxyder partiellement et absorber par des alcalis le mélange de NO et NO_2. Dans les ateliers où l'oxydation est conduite sous pression, on peut se limiter à l'absorption par l'eau.

L'oxydation de NO peut s'accompagner de réaction d'association de NO_2 en dimère:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 - 57\ kJ$$

La vitesse de cette réaction est très élevée et son équilibre se déplace à droite quand la pression croît et quand la température baisse.

Le mélange gazeux absorbé comporte donc NO_2, N_2O_4, O_2, N_2O, NO, N_2, vapeur d'eau et autres substances.

L'absorption du dioxyde d'azote et de son dimère se présente comme suit:

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2 - 116\ kJ$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2 - 59\ kJ$$

L'acide nitreux instable qui en résulte se décompose:

$$3HNO_2 \rightleftharpoons HNO_3 + 2NO + H_2O + 76\ kJ$$

La réaction globale de NO_2 avec l'eau peut donc être représentée par l'équation

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO - 136\ kJ$$

L'absorption du dioxyde d'azote par l'eau est un processus type de chimisorption dans le système gaz-liquide.

L'acide préparé industriellement doit être le plus concentré possible. Cela se traduit par une tension plus élevée des oxydes d'azote au-dessus de la solution d'acide, ce qui diminue la force motrice et, par conséquent, la vitesse globale de procédé. Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de HNO_3, il faut abaisser la température et accroître la pression. En absorbant les oxydes d'azote, on utilise le principe de contre-courant: le gaz le plus concentré entre en contact avec l'acide le plus concentré, alors que, vers la fin de l'absorption, les restes de NO_2 sont absorbés par l'acide le plus faible.

Le processus d'absorption étant exothermique, la température de l'acide obtenu sortant de l'installation n'est pas inférieure, dans la plupart des cas, à 50 °C: les installations opérant sous pression atmosphérique ne fournissent donc qu'un acide à près de 50 %. Dans les installations mises sous une pression de 0,6 à 0,8 MPa, on

obtient de l'acide à 58-60 %. En élevant la pression jusqu'à 5 MPa, on parvient à fabriquer, dans les installations de synthèse directe de HNO_3 au départ des oxydes d'azote et de l'oxygène, un acide nitrique à 98 %.

9.6. Fabrication de l'acide nitrique dilué

L'industrie utilise trois types de procédés pour préparer l'acide nitrique dilué au départ de l'ammoniac: 1° *sous pression atmosphérique*; 2° *sous pression élevée* et 3° *procédés combinés* où l'oxydation de l'ammoniac est opérée sous pression atmosphérique et l'oxydation

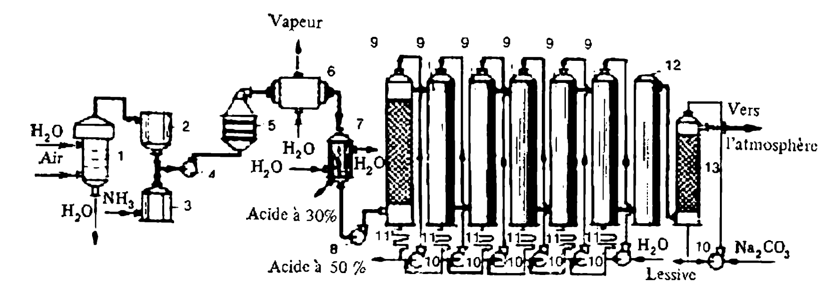


Fig. 112. Schéma de fabrication de l'acide nitrique sous pression atmosphérique: *1* — laveur à mousse; *2* et *3* — filtres en carton; *4* — ventilateur pour le mélange ammoniace air; *5* — caisse de catalyse; *6* — chaudière de récupération; *7* — réfrigérant à chemisage tubulaire; *8* — soufflante; *9* — tours d'absorption; *10* — pompes de circulation; *11* — réfrigérant à eau; *12* — tour d'oxydation; *13* — tour sanitaire

de l'oxyde d'azote avec absorption de NO_2 par l'eau sous pression élevée. Le schéma de principe de la figure 112 correspond à la fabrication de l'acide nitrique dilué sous pression atmosphérique.

L'air pénètre dans le système par une prise d'air qu'on installe dans un endroit à air pur, ordinairement à une certaine distance de l'usine. Afin de débarrasser l'air des impuretés mécaniques et chimiques, on l'envoie dans un laveur à mousse muni de tamis (*1*), puis sur le filtre en carton *2*. L'ammoniac parvenant des réservoirs de stockage est également débarrassé des impuretés sur le filtre en carton *3*. Les gaz sont transportés à travers le système à l'aide du ventilateur *4*. Ensuite le mélange pénètre dans la caisse de catalyse *5*. Les gaz chauds qui en sortent (~800 °C) vont dans la chaudière de récupération *6* qui produit de la vapeur, alors que la température des gaz baisse jusqu'à 250 °C. Ces gaz subissent encore un refroidissement, par l'eau, jusqu'à environ 30 °C, dans les réfrigérants à chemisage tubulaire *7* (le schéma n'en représente qu'un). Il y a alors condensation de la vapeur d'eau et une oxydation peu importante de l'oxyde d'azote en dioxyde qui, partiellement absorbé par le condensat, donne de l'acide nitrique dilué.

Ensuite la soufflante *8* envoie les gaz dans les tours d'absorption *9* garnies d'anneaux acidorésistants. La dernière tour de la série est arrosée avec de l'eau, l'acide fabriqué étant prélevé dans la première tour. Les pompes *10* servent à faire circuler l'acide dans le système. Les réfrigérants à eau *11* refroidissent l'acide chaud à la sortie des tours. Dans les tours d'absorption, les oxydes d'azote sont transformés à près de 92 %. Outre cela, au cours de l'absorption il y a dégagement de NO. On prévoit donc, en aval des tours d'absorption, une tour d'oxydation *12* où NO est en partie oxydé en dioxyde d'azote. Puis les gaz passent dans la tour sanitaire *13* (ordinairement, il y en a deux) où NO et NO_2 sont absorbés avec une solution de carbonate de sodium formant ce qu'on appelle lessive à nitrite-nitrate. Il est possible de remplacer la solution de carbonate de sodium par celle de soude caustique ou de $Ca(OH)_2$. Les gaz ainsi détoxiqués sont rejetés dans l'atmosphère.

L'acide nitrique concentré est fabriqué par synthèse directe au départ de NO concentré, oxygène et eau mis sous pression. Un autre procédé consiste à concentrer HNO_3 dilué par distillation en présence d'acide sulfurique concentré qui sert d'agent de déshydratation.

CHAPITRE 10

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

10.1. Propriétés, applications et techniques de préparation de l'acide sulfurique

Propriétés. Dans l'industrie, on entend par *acide sulfurique* tout mélange de trioxyde de soufre et d'eau. Le monohydrate ou l'acide sulfurique anhydre H_2SO_4 est un liquide lourd et huileux, miscible à l'eau en toutes proportions. Dilué avec de l'eau, l'acide sulfurique dégage beaucoup de chaleur (chaleur de dilution). Ainsi, quand on prépare une solution à 80 % de H_2SO_4 à partir de l'acide sulfurique à 100 %, on voit se dégager 36 kJ de chaleur par mole de SO_3. La densité de l'acide anhydre est égale à 1,85 g/cm^3 à 0 °C, il bout à 296,7 °C. La solution de SO_3 dans l'acide sulfurique à 100 % est dite *oléum*.

L'industrie d'acide sulfurique de l'U.R.S.S. produit l'acide sulfurique de plusieurs qualités différant les unes des autres par la concentration de la substance de base et par la teneur en impuretés. Ce sont: huile de vitriol (acide sulfurique à 92,5 % de H_2SO_4), oléum ou acide fumant (18,5 % de SO_3 libre dans le monohydrate), acide de tour ou acide Glover préparé par le procédé aux oxydes d'azote (75 % de H_2SO_4), acide pour accumulateurs et acide chimiquement pur dont les teneurs en impuretés sont strictement réglementées.

Applications. La haute activité de l'acide sulfurique et son coût relativement peu élevé prédéterminent les gros tonnages fabriqués et les applications extrêmement variées de ce produit dans presque tous les secteurs de l'économie. Cela fait que la production mondiale de l'acide sulfurique croît sans cesse. L'U.R.S.S. et les Etats-Unis sont deux plus gros producteurs de l'acide sulfurique (*Tableau 14*).

C'est la fabrication des engrais chimiques (superphosphate, sulfate d'ammonium) qui consomme le plus d'acide sulfurique. En Union Soviétique, ce secteur utilise près de 40 % de tout l'acide sulfurique produit. Une proportion importante des acides phosphorique, chlorhydrique, acétique et quelques autres est fabriquée à l'aide de l'acide sulfurique. L'industrie mécanique l'emploie pour dérouiller les surfaces en métaux ferreux avant d'y appliquer les revêtements protecteurs ou décoratifs en vernis ou en métaux non ferreux. On utilise de grosses quantités d'acide sulfurique pour l'épuration des produits pétroliers. On ne pourrait fabriquer, à l'échelle actuelle,

Tableau 14

Production d'acide sulfurique dans les pays développés

Pays	Production en millions de tonnes			
	1978	1979	1980	1983
U.R.S.S.	22,411	22,364	23,033	24,700
Pologne	3,172	2,983	3,019	
Tchécoslovaquie	1,195	1,253	1,284	
Etats-Unis	37,352	38,059	39,643	
Japon	6,437	6,582		
R.F.A.	4,671	5,067	4,777	
France	4,589	4,956	4,952	
Angleterre	3,453	3,498	3,381	
Canada	3,261	3,666	4,295	
Espagne	2,295	2,960	3,052	
Italie	2,945	2,955	2,827	

colorants, vernis, peintures, produits pharmaceutiques, certaines matières plastiques, nombreux pesticides, éthers, alcools sans l'acide sulfurique. Les solutions diluées d'acide sulfurique ou de ses sels sont appliquées dans la fabrication de la soie artificielle et dans l'industrie textile. L'industrie alimentaire se sert de l'acide sulfurique pour préparer amidon, mélasse et autres produits. Les transports utilisent les accumulateurs au plomb avec l'acide sulfurique. Il intervient également dans les procédés de nitration par lesquels on prépare beaucoup de composés organiques, y compris la plupart des explosifs.

Techniques. L'acide sulfurique est connu depuis très longtemps: la première mention relative à cette substance date de 940. Aujourd'hui, on le fabrique essentiellement par deux procédés: de contact et aux oxydes d'azote.

Le *procédé de contact* est efficace, répond au niveau élevé de la technologie moderne et supplante, grâce à ces qualités, le *procédé aux oxydes d'azote* ou *procédé des chambres de plomb.*

Quel que soit le procédé utilisé, le premier stade de la fabrication de l'acide sulfurique consiste à préparer du gaz sulfureux par combustion des matières premières renfermant du soufre. Après avoir épuré le gaz sulfureux (cela concerne particulièrement le procédé de contact), on l'oxyde en trioxyde de soufre qui, combiné à l'eau, fournit l'acide sulfurique. Dans les conditions ordinaires, l'oxydation de SO_2 en SO_3 est très lente. Pour accélérer cette phase du procédé, on a recours aux catalyseurs.

Dans le procédé de contact, l'oxydation de SO_2 en SO_3 est opérée sur des masses de contact solides. Grâce à divers perfectionnements apportés à ce procédé de fabrication, le prix de revient de l'acide sulfurique ainsi fabriqué, plus pur et plus concentré, est juste un

tout petit peu plus élevé que celui de l'acide de tour. En U.R.S.S., on ne construit donc actuellement que des ateliers de procédé de contact. Aujourd'hui, plus de 90 % de tout l'acide produit l'est par cette technique.

Dans le *procédé aux oxydes d'azote*, ce sont ces derniers qui assurent la catalyse. L'oxydation est opérée, essentiellement, en phase liquide dans des tours à garnissage. Voilà pourquoi un tel acide est dit *acide de tour*.

10.2. Fabrication du gaz sulfureux

Le *gaz sulfureux* est du dioxyde de soufre mélangé d'azote, d'oxygène et d'autres impuretés.

On l'utilise non seulement pour préparer l'acide sulfurique, mais aussi dans d'autres fabrications : celle de cellulose par le procédé bisulfitique, de sulfite de sodium, de chlorure de sulfuryle, etc. Toutes ces fabrications consomment le gaz sulfureux obtenu par grillage des matières premières renfermant du soufre.

Matières premières. Les matières premières de la fabrication du gaz sulfureux sont soit des minéraux naturels, soit des résidus d'autres fabrications qui contiennent du soufre.

Le soufre se rencontre dans la nature sous trois variétés principales : 1° soufre élémentaire natif mélangé mécaniquement avec d'autres minéraux ; 2° soufre des minerais sulfurés tels que pyrite FeS_2, pyrrhotine Fe_nS_{n+1}, chalcopyrite $CuFeS_2$, chalcosine CuS_2 et autres ; 3° soufre des sulfates tels que gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhydrite $CaSO_4$, mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, etc.

Tout récemment encore, en Union Soviétique, la matière première principale, dont on tirait le gaz sulfureux, était la pyrite mélangée de quelques impuretés. Elle renferme ordinairement entre 35 et 50 % de soufre.

La transformation des sulfures des métaux non ferreux fournit du gaz sulfureux qu'on utilise en partie pour fabriquer de l'acide sulfurique. Dans le traitement des produits pétroliers, la cokéfaction de la houille et la préparation du gaz de gazogène on obtient, en qualité de sous-produit, du sulfure d'hydrogène que l'on capte, concentre et brûle pour en tirer du gaz sulfureux transformé ensuite en acide sulfurique.

La meilleure matière première pour fabriquer du gaz sulfureux est aussi celle qui en fournit aujourd'hui le plus : le soufre. On utilise le soufre natif et celui qui est libéré dans la fabrication du cuivre ou l'épuration des gaz.

Le soufre fond à 113 °C et brûle facilement à l'air sans laisser aucun déchet ou sous-produit. Mais il ne faut pas oublier que le soufre est plusieurs fois plus cher que la pyrite et constitue, de plus, une matière première de valeur pour beaucoup d'autres fabrications.

L'utilisation des sulfates de calcium et de sodium pour fabriquer

de l'acide sulfurique et autres produits présente une bonne perspective.

Fabrication du gaz sulfureux par grillage de la pyrite. Le *grillage de la pyrite* que l'on peut représenter globalement par l'équation [1]

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 - 3416 \text{ kJ}$$

se compose en réalité d'une série de réactions chimiques consécutives et parallèles, ainsi que de processus de diffusion, ces derniers limitant la vitesse globale de combustion. FeS_2 se décompose, ainsi que les autres sulfures contenus dans la pyrite. Les oxydes métalliques, le quartz, certains aluminosilicates, l'oxyde de fer et FeS_2 non décomposé forment le résidu des pyrites qui peut renfermer de 0,5 à 3 % de soufre.

Au cours de la combustion du sulfure de fer, une couche d'oxydes se forme à la surface du grain. Au fur et à mesure que le soufre est libéré de la pyrite, cette couche s'épaissit et la vitesse globale de procédé se trouve déterminée par la vitesse de diffusion des gaz dans les pores de la couche d'oxydes. Le grillage de la pyrite relève donc du domaine d'interdiffusion. La vitesse de la combustion hétérogène de la pyrite est décrite par l'équation

$$\frac{dG_{SO_2}}{d\tau} = kF\Delta C \qquad (10.1)$$

On peut accélérer la combustion en faisant croître k, ΔC et F. L'accroissement de température est le moyen le plus efficace pour élever le coefficient de transfert de masse. Mais dès 850-1000 °C, la charge se fritte en gros agglomérés et la surface de réaction se réduit très sensiblement. Le grillage de la pyrite ne peut donc être conduit qu'à une température déterminée qui dépend, premièrement, de la composition chimique et de la nature de la pyrite utilisée et, deuxièmement, de la construction du four de grillage.

Pour augmenter la force motrice de procédé ΔC, il faut élever la concentration de la pyrite dans le minerai brut et celle de l'oxygène dans la zone de réaction. On augmente la teneur en pyrite par flottation du minerai. Le soufflage d'air enrichi d'oxygène permet d'élever la concentration en oxygène. Mais cette méthode d'augmenter ΔC revient assez chère et n'est pratiquement jamais utilisée.

Le gaz de grillage doit présenter une teneur déterminée en oxygène (entre 8 et 11 %), car son rôle consiste à transformer le dioxyde de soufre en trioxyde. Les proportions respectives de l'oxygène et du dioxyde de soufre dans le gaz de grillage sont données par la formule

$$C_{O_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100}\right] C_{SO_2} \qquad (10.2)$$

[1] Si la consommation d'oxygène est moins importante, la réaction aboutit à l'oxyde mixte de fer (II) et de fer (III), (Fe_3O_4).

où C_{O_2} et C_{SO_2} sont les teneurs du gaz en oxygène et en dioxyde de soufre, % en volume;

m le rapport du nombre des molécules d'oxygène entrant en réaction au nombre des molécules de dioxyde de soufre issues de la réaction (d'après l'équation globale de la réaction);

n la teneur en oxygène de l'air ou du mélange azote-oxygène intervenant dans la combustion, % en volume.

Pour atteindre la concentration nécessaire de l'oxygène dans le mélange gazeux, on utilise une proportion de l'air supérieure de 1,5-2 fois à sa proportion stœchiométrique.

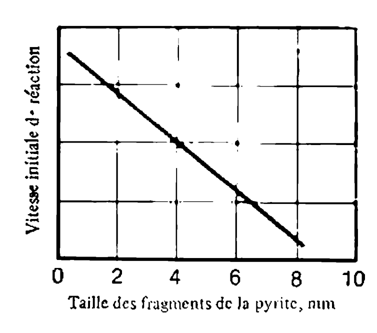


Fig. 113. Vitesse de combustion de la pyrite en fonction de la taille de ses fragments

Afin de réduire les résistances à la diffusion en dehors des grains (faciliter l'apport d'oxygène à la surface du grain), on applique une agitation énergique des phases. Or, le processus de combustion de la pyrite est limité par l'intradiffusion de l'oxygène (apport d'oxygène à l'intérieur du grain à travers ses pores). Si l'on veut que la pyrite brûle plus vite, il vaut donc mieux augmenter la surface de contact par broyage fin de la phase solide (fig. 113). En pratique, on se sert donc d'une pyrite flottée finement réduite (taille des particules comprise entre 0,03 et 0,3 mm).

La composition chimique du gaz et du résidu de grillage est fonction non seulement de la nature de la matière première, mais aussi de la construction du four de grillage. L'épuration et la transformation ultérieures du gaz sulfureux en dépendent également. Nous allons donc considérer la constitution des fours types destinés à griller les matières premières sulfurées.

Leurs conceptions peuvent être différentes. Il n'y a pas longtemps encore le type le plus répandu était le *four mécanique à soles multiples*. Il servait non seulement à griller la pyrite, mais aussi à traiter les minerais sulfurés de la plupart des métaux non ferreux.

Le four le plus perfectionné de ce type avait été conçu au Combinat chimique de Voskresensk [1]. A l'aide de râcloirs spéciaux la pyrite y est lentement déplacée de haut en bas sur sept soles. L'air est envoyé en sens inverse: il s'enrichit progressivement de dioxyde de soufre. Un tel four, où la surface totale de toutes les voûtes était de 140 m², traitait par jour, en moyenne, 31,5 t de pyrite à 45 %. Son

[1] Ville de l'U.R.S.S. dans la région industrielle centrale au Sud-Est de Moscou. (*N.d.R.*)

intensité de fonctionnement s'élevait à 225 kg/jour par mètre carré de voûte.

Trop complexes et peu intensifs, chers en exploitation et n'assurant pas une bonne extraction du soufre à partir de la pyrite et une concentration suffisamment élevée en SO_2 du gaz de grillage, ces fours se sont vus complètement supplantés par d'autres, beaucoup plus perfectionnés, utilisant le lit fluidisé ou la pulvérisation de la matière première.

Le *four de flash roasting* (*grillage éclair*) utilise la pulvérisation de la pyrite de flottation finement réduite et parfaitement sèche dans un courant d'air. Ce four (fig. 114) est constitué d'un cylindre métallique *1*, revêtu à l'intérieur de briques réfractaires (briques de chamotte) *2*. Dans sa partie inférieure, on trouve le dispositif de fixation de la buse *4* qui pulvérise la pyrite par de l'air comprimé. En haut du four, on voit une rangée de buses situées le long du périmètre du four et destinées à injecter l'air secondaire afin de compléter la combustion de la pyrite dans le volume du four. Sous la poussée de l'air, la pyrite pulvérisée monte vers la partie supérieure du four, se mélange à l'air secondaire et brûle. Le résidu tombe dans le cône de fond *3*, d'où on l'évacue. Les gaz portés à quelque 1000 °C

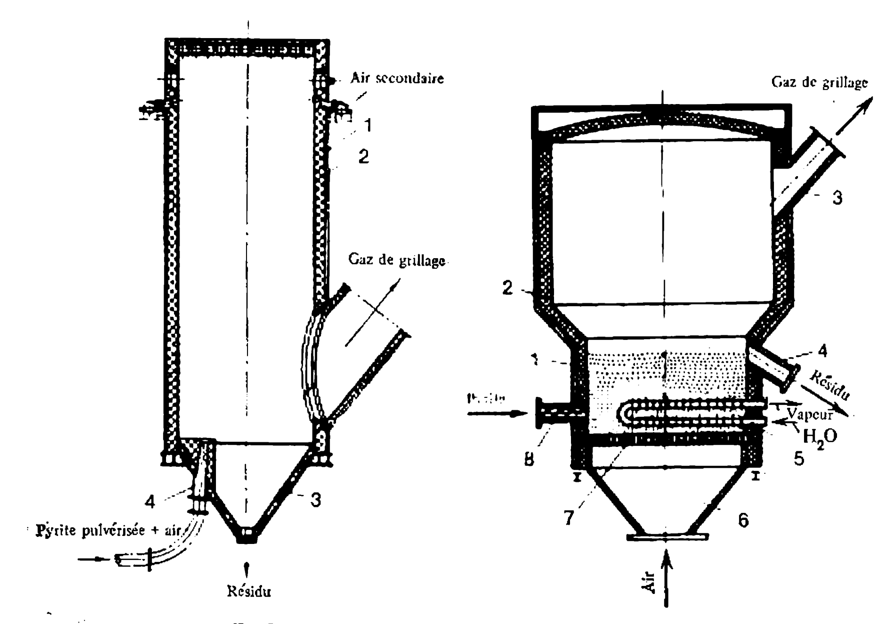


Fig. 114. Four de flash roasting (de grillage éclair)

Fig. 115. Four fluosolide:
1 — corps du four; *2* — partie large du four; *3* — évacuation du gaz de grillage; *4*— évacuation du résidu de grillage; *5*—échangeur de chaleur; *6* — cône de distribution de gaz; *7* — grille de distribution de gaz; *8* — vis d'alimentation

sortent par la tubulure latérale dans la chaudière de récupération où leur chaleur sert à produire de la vapeur, puis passent dans le collecteur de poussières.

Etant donné que les particules de pyrite baignent continûment dans le courant d'air, leur combustion se déroule dans de bonnes conditions. De plus, les particules étant séparées les unes des autres, le résidu ne se fritte qu'à très haute température, ce qui permet de maintenir dans le four une température de l'ordre de 1100 °C. Le gaz de grillage des fours de grillage éclair renferme jusqu'à 13 % de SO_2. Ces fours bien simples permettent de traiter par jour entre 700 et 1000 kg/m³.

L'inconvénient de ces fours qui empêche leur généralisation consiste en ce qu'ils nécessitent une pyrite sèche d'une composition quasi uniforme, sinon la buse est obturée (si la pyrite est trop humide) et la composition du gaz de grillage change de façon brusque (s'il y a variation de la teneur en soufre). Dans ce cas, on trouve dans le gaz de grillage 100 g de poussière dans 1 m³, alors que les gaz des fours mécaniques à soles n'en renferment que 10 g/m³.

Les fours les plus répandus dans la fabrication de l'acide sulfurique (et dans le grillage oxydant des minerais sulfurés des métaux non ferreux) utilisent le phénomène de fluidisation. Les *fours de grillage sur lit fluidisé* ou les *fours fluosolides* (fig. 115) ont la forme d'une chambre à revêtement réfractaire au bas de laquelle est fixé un distributeur qui reçoit en continu la pyrite entrant dans le four. L'air est insufflé au-dessous du distributeur avec une vitesse assurant la suspension des particules (lit fluidisé). Les particules sont animées d'une pulsation continue baignant toujours dans le courant d'air, permettant une bonne combustion du soufre contenu dans la pyrite.

Le résidu est déchargé soit par un trou de vidange, soit à l'aide d'un dispositif de déchargement dans la sole du four (non représenté fig. 115). Si le déchargement se fait par la tubulure de vidange, la hauteur du lit fluidisé est déterminée par le niveau de cet orifice, par lequel le résidu fluidisé s'écoule librement dans les collecteurs.

Grâce à l'agitation énergique de la pyrite et de la phase gazeuse, un tel four assure un mélange quasi complet des phases. Le temps de séjour de la pyrite dans le four (on le caractérise par le taux de la pyrite φ restant dans le four pendant un temps plus long que τ) est donné par l'équation

$$-\ln \varphi = G_p \beta \tau / G_r \qquad (10.3)$$

où G_p est la quantité de pyrite introduite dans le four par unité de temps;
β le rendement en résidu;
G_r la quantité de résidu se trouvant dans le four.

On trouve le rendement en résidu à l'aide de l'équation stœchiométrique du grillage oxydant de la pyrite:

$$\beta = \frac{160-[S_r]}{160-[S_p]} \qquad (10.4)$$

où 160 est la quantité stœchiométrique de Fe_2O_3 issue de la quantité stœchiométrique de FeS_2;
$[S_r]$ la teneur du résidu en soufre, % ;
$[S_p]$ la teneur de la pyrite en soufre, %.

Grâce au bon mélange des phases, ces fours traitent en moyenne par jour 1800 kg/m³, fournissant un gaz dont la teneur en SO_2 peut atteindre 14 %. La chaleur de la réaction de combustion de la pyrite sert à produire de la vapeur: des échangeurs sont installés dans la zone de grillage au niveau du lit fluidisé où l'on envoie de l'eau et d'où on soutire de la vapeur. La production de la vapeur est de l'ordre de 1,3 tonnes par tonne de pyrite.

Dans les usines où la matière première est du soufre élémentaire, on se sert principalement des fours cyclones à pulvérisation où le soufre fondu est pulvérisé par un jet d'air et s'y mélange intimement au cours de la rotation du courant dans la chambre du four. Il existe également des fours cyclones pour le grillage de la pyrite. Leur rendement peut être plus élevé que celui des fours de grillage sur lit fluidisé.

10.3. Préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact

Le procédé de contact comporte, après le grillage de la matière première, encore trois opérations: 1° séparation des poisons catalytiques contenus dans le gaz; 2° oxydation catalytique de SO_2 en SO_3; 3° absorption de SO_3 par l'acide sulfurique.

L'épuration du gaz le débarrasse des impuretés mécaniques et chimiques pour en préserver la masse de contact. Le gaz est dépoussiéré à l'aide de cyclones et d'électrofiltres. Le gaz issu d'un four de grillage par fluidisation renferme 300 g de poussières par mètre cube. Les cyclones réduisent cette teneur à 20 g/m³.

Les électrofiltres le débarrassent des poussières les plus fines. Les électrofiltres modernes permettent de réduire la teneur en poussières jusqu'à 0,05-0,1 g/m³. Mais cette épuration très fine n'est quand même pas suffisante pour les gaz destinés au procédé par contact. Pour que le gaz soit définitivement débarrassé des poussières et pour séparer plus complètement As_2O_3 et le sélénium qui sont des poisons catalytiques puissants, on le soumet au traitement dans les tours de lavage et les électrofiltres humides. Ces derniers doivent leur nom au fait qu'on y voit se dégager de fines gouttelettes d'eau où sont dissous les trioxydes de soufre et d'arsenic. Ces gouttelettes (brouillard) se forment dans le gaz humidifié et refroidi jusqu'à 30-50 °C. Le gaz débarrassé des poisons est séché dans les tours de

séchage avec de l'acide sulfurique à 93-95 %. Le gaz ainsi préparé est envoyé à l'aide d'un turbocompresseur dans le tube de catalyse où le dioxyde de soufre sera oxydé.

L'*oxydation catalytique* (*par contact*) du dioxyde de soufre est l'opération principale de la fabrication de l'acide sulfurique. C'est un exemple typique de la catalyse exothermique hétérogène. La réaction

$$2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3-189 \text{ kJ} \quad (500\,°C)$$

est un processus exothermique réversible au cours duquel le volume gazeux diminue. L'équilibre de cette réaction se déplace donc dans le sens de la formation de SO_3, si on baisse la température et qu'on élève la pression (principe de Le Chatelier). Mais la pression élevée n'est pas utilisée dans la fabrication de l'acide sulfurique du fait de la concentration peu importante en gaz sulfureux et en oxygène (le gaz de grillage renferme ordinairement plus de 80 % d'azote qui est du poids mort). L'avantage qui résulterait de l'application d'une pression élevée est de loin inférieur aux dépenses d'énergie pour comprimer les gaz et à l'accroissement du prix des appareils et des conduites.

C'est donc la température qui est le régulateur principal de l'équilibre dans ce procédé. On caractérise quantitativement l'oxydation de SO_2 par la constante d'équilibre

$$K'_p=\sqrt{K_p}=\frac{p^*_{SO_3}}{p^*_{SO_2}p^{*0,5}_{O_2}} \qquad (10.5a)$$

où p^*_i sont les pressions partielles d'équilibre des gaz réagissants et du produit de la réaction.

Ramenée aux pressions partielles initiales des gaz réagissants p_{SO_2} et p_{O_2}, la constante d'équilibre s'écrit:

$$K'_p=\frac{x_{éq}}{1-x_{éq}}\left[\frac{(p_{O_2}-0,5p_{SO_2}x_{éq})}{100-0,5p_{SO_2}x_{éq}}\right]^{0,5} \qquad (10.5b)$$

La figure 116 montre la constante d'équilibre en fonction de la température. Si on exprime le taux de transformation à l'équilibre à l'aide des pressions partielles des gaz correspondants $p^*_{SO_3}$ et $p^*_{SO_2}$, il vient:

$$x_{éq}=\frac{p^*_{SO_3}}{p^*_{SO_2}+p^*_{SO_3}} \qquad (10.6a)$$

alors qu'on tire de la relation (10.5a):

$$\frac{p^*_{SO_3}}{p^*_{SO_2}}=K'_p\,(p^*_{O_2})^{0,5}$$

ce qui donne par substitution dans (10.6a) l'équation pour le taux de transformation à l'équilibre

$$x_{éq}=\frac{K'_p}{K'_p+\frac{1}{(p^*_{O_2})^{0,5}}} \quad (10.6b)$$

En désignant par C_{SO_2} (% en volume) le taux initial de SO_2 dans le mélange gazeux et par C_{O_2} le taux initial de O_2, on donne à l'équation (10.6b) la forme:

$$x_{éq}=\frac{K'_p}{K'_p+\left[\frac{100-0{,}5C_{SO_2}x_{éq}}{P\,(C_{O_2}-0{,}5C_{SO_2}x_{éq})}\right]^{0,5}} \quad (10.7)$$

[Dans la formule (10.7) on peut remplacer les concentrations C par les pressions partielles p correspondantes.]

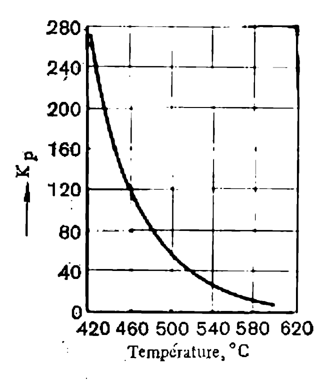


Fig. 116. Constante d'équilibre K_p en fonction de la température (P = 0,1 MPa)

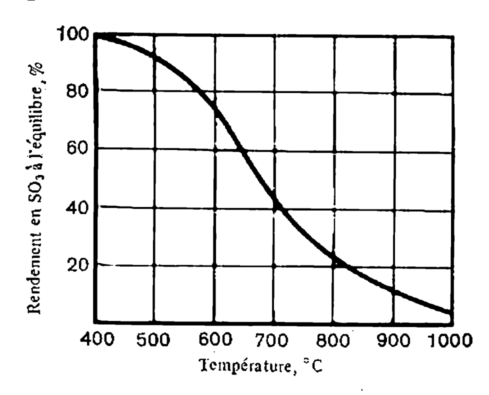


Fig. 117. Taux d'oxydation à l'équilibre de SO_2 en fonction de la température pour le mélange comportant au départ 7 % en volume de SO_2 et 11 % en volume de O_2

Après avoir déterminé la constante d'équilibre, on calcule le taux de transformation à l'équilibre par approximations successives. On peut voir ci-après le taux de transformation à l'équilibre en fonction de la composition du gaz à 475 °C sous pression atmosphérique:

Teneur en SO_2, % en volume	2	5	6	7	8	9	10
Teneur en O_2, % en volume	18,2	14,1	12,7	11,3	10,0	8,6	7,2
$x_{éq}$	97,1	96,5	96,2	95,8	95,2	94,3	92,3

On constate que si le gaz renferme 2 % de SO_2, le taux de transformation à l'équilibre est élevé. Mais alors le rendement du réacteur est faible. Or, si on élève la teneur du gaz en SO_2, le taux de transformation à l'équilibre baisse. On considère que la composition

optimale du gaz issu du grillage des pyrites est SO_2 7 %, O_2 11 % et N_2 82 %. La variation de $x_{éq}$ avec la température pour le gaz de la composition optimale est présentée fig. 117. Le taux maximal (92,2 %) peut être atteint à 400 °C. Mais à cette température la vitesse et, donc, le rendement du procédé sont trop faibles [1]. Voilà pourquoi on est obligé, en utilisant les catalyseurs au vanadium modernes, de conduire l'oxydation en plusieurs étapes en maintenant une température voisine de l'optimale pour chaque phase donnée du procédé. Cette température, égale à 580-600 °C pour la première étape de l'oxydation, baisse ensuite jusqu'à environ 450-400 °C vers la dernière étape.

La *vitesse de l'oxydation* de SO_2 dépend avant tout de l'activité du catalyseur employé. Beaucoup de substances produisent un effet catalytique sur la réaction d'oxydation de SO_2, mais l'industrie d'acide sulfurique n'a utilisé, à différentes époques, que trois catalyseurs : 1° platine métallique ; 2° oxyde de fer ; 3° oxyde de vanadium (V). Le platine en est le plus actif, mais ce métal est cher et puis même des traces d'arsenic l'empoisonnent d'une façon irrémédiable. L'oxyde de fer n'est pas onéreux et résiste bien à l'arsenic, mais il n'est actif qu'à une température supérieure à 625 °C où le taux de transformation à l'équilibre ne vaut que moins de 70 % : on ne peut l'employer qu'à l'étape initiale de l'oxydation de SO_2.

Le catalyseur au vanadium est moins actif que celui au platine, mais beaucoup moins onéreux et plusieurs milliers de fois plus résistant aux dérivés arséniés que le platine. Aujourd'hui, toutes les usines soviétiques d'acide sulfurique n'utilisent que les masses de contact à base de vanadium renfermant jusqu'à 7 % de V_2O_5 et, comme promoteurs, des oxydes alcalins (ordinairement, c'est K_2O). Le support est constitué, usuellement, par des aluminosilicates hautement poreux.

La taille des granules de la masse de contact exerce une très grande influence sur le déroulement de la catalyse. Pour rendre la diffusion à l'intérieur des pores du catalyseur au vanadium employé suffisamment rapide, il faudrait avoir des grains d'une taille inférieure à 1,5 mm. Mais les grains aussi menus créent une grande résistance hydraulique à l'écoulement du gaz à travers le lit filtrant de catalyseur, ce qui oblige à utiliser des grains d'un diamètre voisin de 5 mm où la diffusion du gaz vers l'intérieur des pores du grain est beaucoup plus lente, ce qui se répercute sur la vitesse de procédé.

Quel que soit le catalyseur employé, le taux d'oxydation de SO_2 augmente avec le temps se rapprochant de l'équilibre suivant une courbe qui va s'atténuant (fig. 118). Plus la température est élevée, moins il faut de temps pour atteindre l'équilibre, le rendement à l'équilibre étant d'autant plus faible. L'équation cinétique de l'oxy-

[1] Le catalyseur perd de son activité quand la concentration en SO_2 est trop importante.

dation de SO_2 en SO_3, déduite par Boreskov [1], a la forme suivante:

$$u = kC_{O_2} \frac{C_{SO_2}}{C_{SO_2} + 0{,}7C_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5} K'_p}\right)^2\right] \qquad (10.8)$$

où $K'_p = \frac{p^*_{SO_3}}{p^*_{SO_2}(p^*_{O_2})^{0,5}}$ est la constante thermodynamique d'équilibre;

k la constante de vitesse de réaction chimique qu'on trouve usuellement par voie expérimentale.

L'expression (10.8) est une équation de calcul. Si l'on veut analyser l'influence de tel ou tel paramètre du régime sur le déroulement de l'oxydation, il vaut mieux utiliser l'équation cinétique sous sa forme différentielle:

$$u = \frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = k\Delta C = k\left[\frac{C_{SO_2} - C^*_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right]^{0,8} C_{O_2} \qquad (10.9)$$

où $\left[\frac{C_{SO_2} - C^*_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right]^{0,8} C_{O_2}$ est la force motrice de procédé ΔC.

Il découle de la relation (10.9) que dans les conditions ordinaires le catalyseur au vanadium réduit l'ordre de la réaction relativement au dioxyde de soufre de 2 (en l'absence de catalyseur) jusqu'à 0,8 (sur catalyseur), ce qui représente une activation bien importante. Considéré par rapport à l'oxygène, l'ordre de la réaction ne varie pas en présence du catalyseur au vanadium.

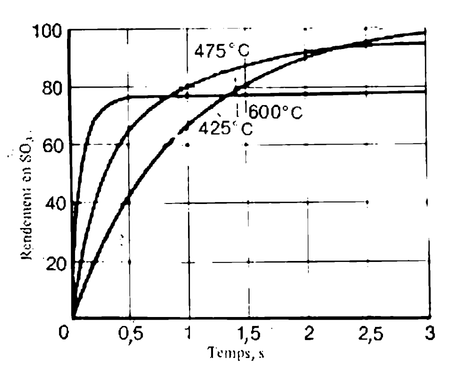


Fig. 118. Taux de transformation en fonction du temps de contact sur catalyseur au vanadium pour quelques températures différentes:
$P = 0,1$ MPa; composition du gaz (% en volume): SO_2 7, O_2 11, N_2 82

Par conséquent, le stade le plus lent de la catalyse est la sorption de l'oxygène. En élevant la concentration en oxygène, on obtiendrait une vitesse accrue de procédé et un meilleur rendement théorique. Mais dans ce cas, le rendement de l'appareil baisse à cause de la dilution du gaz de grillage par l'air. En examinant l'expression (10.9), on constate ensuite qu'au fur et à mesure que le processus avance, C_{SO_2} diminue et C_{SO_3} augmente, ce qui contribue également à réduire ΔC et u (v. fig. 13).

[1] Gheorghi Boreskov, physico-chimiste soviétique, académicien de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Il est bien connu pour ses travaux sur la catalyse et la simulation mathématique des procédés catalytiques industriels. On lui doit de nouveaux catalyseurs et réactions catalytiques d'intérêt industriel. (*N.d.R.*)

Qui plus est, l'élévation de température s'accompagne de diminution de la concentration équilibrée de SO_3 dans le gaz, ce qui se traduit, naturellement, par l'accroissement de la concentration équilibrée de SO_2 ($C^*_{SO_2}$) et cela réduit, à son tour, ΔC et la vitesse globale de procédé. Mais k augmente avec la température en conformité avec la loi d'Arrhenius [v. l'équation (2.40)]. Cela fait qu'au début, quand le taux d'oxydation de SO_2 est faible, la vitesse de procédé croît parallèlement à la température. Lorsque le rendement pratique se rapproche du rendement théorique, la contribution de $C^*_{SO_2}$ devient plus importante et la vitesse de procédé commence à diminuer rapidement, si l'élévation de température se poursuit.

Pour un temps de contact donné des gaz avec le catalyseur, la température optimale répond au rendement maximal en SO_3. Plus le temps de contact τ est court, plus la température optimale doit être élevée pour permettre le plus grand rendement dans des conditions données (v. fig. 62).

Pour assurer la vitesse maximale du procédé, on devrait donc faire en sorte que la température soit le plus élevée au début (voisine de 600 °C) et baisse ensuite suivant la courbe des températures optimales jusqu'à 400 °C vers la fin. Les caisses de catalyse modernes sont conçues de façon à satisfaire au maximum à cette contrainte. Le gaz frais contenant SO_2 est porté à la température initiale de l'ordre de 440-450 °C par la chaleur de réaction et puis, par suite d'un dégagement plus important de la chaleur, la température atteint presque 600 °C dans la première couche de l'appareil. Les caisses de catalyse le plus fréquemment employées sont équipées de plateaux et d'un système d'évacuation graduelle de chaleur. Autrefois, les échangeurs de chaleur étaient installés d'une façon compacte à l'intérieur de l'appareil entre les couches de catalyseur (v. fig. 66). Ces appareils ont bien servi pendant longtemps. Mais les échangeurs intérieurs sont des constructions encombrantes qui exigent beaucoup de métal, car les coefficients de transmission de chaleur entre gaz à travers les parois de l'échangeur sont très petits.

Dans une caisse de catalyse de grande capacité (1000 à 1500 t de H_2SO_4 par jour), d'un diamètre de 14 à 17 m, l'échangeur de chaleur peut comporter plusieurs milliers de tubes bien difficiles à remplacer en cas de défaillance. Voilà pourquoi aujourd'hui dans les ateliers d'acide sulfurique de grande capacité de production, on installe des ensembles d'appareils qui comportent une caisse de catalyse à plateaux et plusieurs échangeurs de chaleur extérieurs (à la suite de chaque couche de catalyseur).

Même si l'épuration du gaz a été très soignée, la masse de contact perd progressivement de son activité et se détruit: usuellement on la remplace tous les quatre ans. Les meilleures conditions de température pour la catalyse et la plus grande activité de la masse de contact sont réalisées dans les appareils où le catalyseur est fluidisé (v. fig. 71). Un tel appareil utilise à fond les propriétés importantes du

lit fluidisé : sa haute conductibilité thermique, la possibilité d'utiliser les particules catalytiques aussi petites que l'on veut, la possibilité d'appliquer n'importe quel régime thermique.

Le catalyseur à lit fluidisé est constitué par des billes au vanadium, d'une bonne résistance mécanique, d'un diamètre compris entre 0,75 et 1,5 mm (au lieu de 4-5 mm pour les appareils à lit filtrant). Cela augmente la surface active du catalyseur, la diffusion des réactifs dans les pores du catalyseur ne limite plus le procédé qui relève désormais du domaine cinétique. Le rendement de la masse de contact se trouve amélioré.

L'emploi des caisses de catalyse à lit fluidisé ne s'est pas encore généralisé.

Dans beaucoup d'usines, on trouve des caisses de catalyse à échangeurs tubulaires intérieurs (v. fig. 66) d'une capacité allant jusqu'à 600 t de H_2SO_4 par jour, où SO_2 est oxydé à 98 %. Des taux de transformation plus élevés exigeraient une durée de contact trop prolongée et un volume d'autant plus important de la masse de contact, car la réaction serait alors proche de l'état d'équilibre.

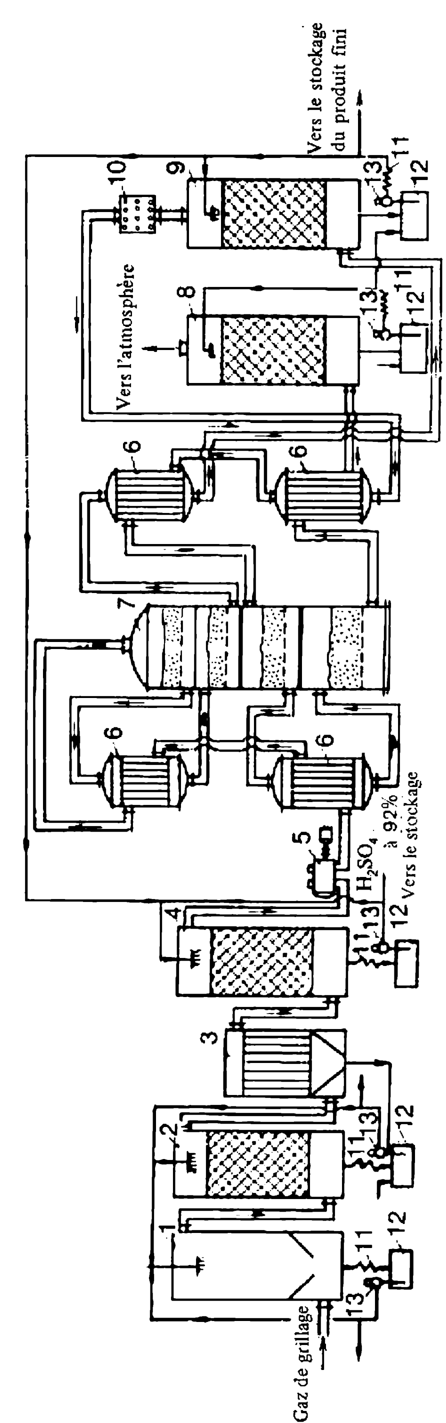


Fig. 119. Fabrication de l'acide sulfurique. Procédé par contact, technique de « double contact-double absorption » :
1 — tour de lavage vide; 2 — tour de lavage garnie; 3 — électrofiltre humide; 4 — tour de séchage à garnissage; 5 — turbosoufflante; 6 — échangeurs de chaleur intermédiaires; 7 — caisse de catalyse; 8 et 9 — tours d'absorption; 10 — filtre en fibre; 11 — réfrigérants à acide; 12 — réservoirs de recyclage; 13 — pompes immergées

Or, les normes sanitaires pour les grands ateliers d'acide sulfurique imposent un taux d'oxydation de 99,5 %. On l'obtient dans les systèmes fonctionnant d'après le schéma dit « double contact-double absorption » (DC-DA, fig. 119). Leur principe est le suivant. Lors du premier stade de la transformation catalytique le taux est d'environ 90 %. Avant d'envoyer le gaz au deuxième étage (couche IV de la caisse de catalyse, fig. 119), on en soutire l'essentiel de SO_3 dans l'absorbeur *9*, ce qui doit, selon le principe de Le Chatelier, déplacer l'équilibre de l'oxydation vers le trioxyde de soufre: le taux de transformation du dioxyde restant [v. l'équation (10.7)] atteint 0,95 à 0,97. Le taux de transformation global vaut 99,5 à 99,7 % et la teneur en SO_2 des gaz de rebut ne dépasse pas la norme sanitaire.

De plus, comme le montre l'équation (10.9), l'accroissement du rapport O_2/SO_2 (lors de l'oxydation 0,5 mole de O_2 est consommée par mole de SO_2) s'accompagne d'augmentation de la vitesse d'oxydation de SO_2.

Sur le schéma présenté fig. 119 [1], le gaz de grillage sommairement dépoussiéré dans les électrofiltres secs et ayant une température voisine de 300 °C subit l'épuration fine dans la tour de lavage non garnie arrosée avec de l'acide sulfurique froide à 75 %. Lors du refroidissement du gaz, le trioxyde de soufre, présent en faible quantité, et la vapeur d'eau se condensent en fines gouttelettes. Ces dernières dissolvent les oxydes d'arsenic et forment le brouillard d'acide sulfurique et d'arsenic qui est partiellement capté dans la tour *1* et dans la tour *2* remplie d'anneaux Raschig (de grès). Dans ces tours, on sépare en même temps les restes de poussière, le sélénium et autres impuretés. Tout cela fournit de l'acide sulfurique chargé d'impuretés (près de 8 % de la production totale) que l'on vend comme un produit non normalisé. La séparation définitive du brouillard d'acide sulfurique et d'arsenic est opérée dans les électrofiltres humides *3*. La dernière étape de la préparation du gaz à l'oxydation est son séchage à l'huile de vitriol dans les tours à garnissage *4*. La résistance du système qui comporte un grand nombre d'appareils et de conduites est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ MPa. On installe donc, à la suite des tours de séchage, un turbocompresseur *5* qui sert à transporter les gaz de la salle de fours à travers le système d'épuration et de séchage dans la section de catalyse de l'atelier.

L'installation d'oxydation catalytique comporte les échangeurs tubulaires *6* destinés à réchauffer les gaz réagissants et à refroidir les gaz issus de la réaction et la caisse de catalyse *7*. Le gaz oxydé et refroidi va à la section d'absorption de l'atelier.

L'*absorption du trioxyde de soufre*

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 - 92 \text{ kJ}$$

[1] Le schéma ne montre pas les fours à pyrite et les appareils de dépoussiérage (cyclones et électrofiltres).

est opérée à l'aide de l'acide sulfurique concentré dans les tours à garnissage. Dans ce cas, on ne peut utiliser l'eau ou l'acide sulfurique dilué, car, en raison de la tension élevée de la vapeur d'eau, l'interaction entre SO_3 et H_2O aurait lieu en phase gazeuse avec formation de fines gouttelettes d'acide sulfurique sous forme de brouillard, très difficile à récupérer.

C'est l'acide sulfurique à 98,3 % présentant une très faible tension de vapeur de H_2O et de SO_3, qui possède le meilleur pouvoir absorbant. On en arrose les tours d'absorption *8* et *9* qui fournissent le monohydrate H_2SO_4. Si l'on veut obtenir de l'oléum, on installe deux tours de telle sorte que le monohydrate obtenu dans la première soit concentré en oléum dans la seconde.

L'acide qui s'est échauffé au cours de l'absorption est refroidi dans les réfrigérants *11*. Ensuite, des collecteurs *12* au moyen des pompes *13* l'acide est envoyé à l'arrosage des tours et, en partie, dans les réservoirs de stockage du produit fini.

Un atelier peut comporter plusieurs systèmes de fabrication. L'atelier d'acide sulfurique de contact est une grande unité mécanisée fonctionnant en continu. Ses principales caractéristiques techniques et économiques sont à peu près les suivantes.

1° Bilan matières et utilités (par tonne de monohydrate):

Pyrite (45 % de S), t	0,82
Energie électrique, kWh	82
Eau, m^3	50

2° Le coût de la pyrite constitue près de 50 % et le salaire du personnel principal près de 5 %.

10.4. Orientations principales du développement de la fabrication de l'acide sulfurique

Le développement ultérieur de la fabrication de l'acide sulfurique suppose la résolution de quelques problèmes interdépendants, à savoir : diversification des sources de matières premières, augmentation de la capacité de production des appareils et des systèmes de fabrication, intensification de la production ; protection de l'environnement et utilisation complète des matières premières ; utilisation maximale de la chaleur des réactions chimiques.

La *diversification des sources de matières premières* est intimement liée à la protection du milieu environnant. Aujourd'hui, l'acide sulfurique est principalement fabriqué à partir du soufre, naturel ou tiré des gaz perdus de différentes productions (métallurgiques, pétrochimiques, énergétiques). Une autre source importante d'acide sulfurique est la pyrite séparée des minerais des métaux non ferreux enrichis par flottation. Mais les gaz des foyers brûlant les charbons et les fuels sulfureux et les gaz peu utilisés jusqu'à présent de la fabrication des métaux non ferreux renferment presque trois fois plus

de dioxyde de soufre que n'en consomme la fabrication de l'acide sulfurique. Pour protéger la nature et augmenter la production d'acide sulfurique, il faut apprendre à extraire le dioxyde de soufre des gaz perdus, à le concentrer et à l'utiliser pour fabriquer de l'acide sulfurique.

Les déchets soufrés solides de nombreuses fabrications polluent la surface terrestre. Ce sont : phosphogypse, résidu de la fabrication des engrais phosphatés concentrés; goudron acide de pétrole, résultant du raffinage des produits pétroliers par l'acide sulfurique; pyrite charbonneuse séparée des charbons lors de leurs enrichissements; pyrite ordinaire qui renferme FeS_2, mais où il n'y a pas de métaux non ferreux (on la sépare des minerais de ces métaux lors de l'extraction). On a mis au point des procédés de transformation de tous ces déchets en acide sulfurique.

On se penche également sur les modes d'utilisation de faibles quantités de soufre fournies, par exemple, par la séparation de l'hydrogène sulfuré contenu dans les gaz de pyrolyse des combustibles, dans les gaz perdus de la fabrication de pigments minéraux, de semiconducteurs, etc., qui peuvent aussi fournir de l'acide sulfurique.

L'*augmentation de la capacité de production des appareils et des systèmes de fabrication* a été jusqu'à présent la direction principale du développement de la production de l'acide sulfurique. Ainsi, en 60 ans, la capacité d'un four à pyrite s'est vue multiplier par 150, l'étape décisive ayant été l'abandon des fours mécaniques à soles, extensifs et complexes, pour les fours d'un type nouveau fonctionnant sur lit fluidisé. Au cours des derniers 40 ans, la capacité des caisses de catalyse et des absorbeurs a été augmentée de 20 fois par simple accroissement des dimensions, sans que leur type se modifie. C'est la limite au-delà de laquelle la constitution des appareils devient par trop compliquée. Il faut donc s'attendre à ce que le rendement des futurs appareils s'accroisse grâce à une nouvelle conception de leur fonctionnement.

L'*intensification radicale des procédés de fabrication* d'acide sulfurique ne sera possible que si l'on applique tout un ensemble de divers facteurs d'intensification : emploi de l'oxygène industriel à tous les stades de la fabrication, en commençant par le grillage (la combustion) de la matière première; élévation correspondante de la concentration en SO_2 et en O_2 dans l'installation d'oxydation catalytique et en SO_3 lors de l'absorption; utilisation d'une haute pression; maintien de la température optimale à chaque étape de la fabrication; mise au point et emploi de catalyseurs plus actifs et résistants; emploi de nouveaux types de réacteurs à fonctionnement intensif, avant tout de réacteurs à lit fluidisé dans les opérations de grillage et d'oxydation catalytique, ainsi que d'appareils à mousse dans celles d'épuration et d'absorption du gaz.

On intensifiera la production de l'acide sulfurique en introduisant la transformation fermée du gaz sulfureux obtenu par utilisation

de l'oxygène. Un tel procédé permet, de plus, de supprimer pratiquement tous les rejets de SO_2 et SO_3 dans l'atmosphère avec les gaz d'échappement et d'augmenter le taux d'utilisation de la matière première.

Si l'on utilise la *totalité de la chaleur des réactions chimiques de combustion* des matières premières sulfurées, *d'oxydation* du dioxyde de soufre et *d'absorption* de l'anhydride sulfurique, on obtiendra, pour une tonne d'acide sulfurique fabriqué, 1,5-2 tonnes de vapeur commercial (suivant la nature de la matière première et les paramètres de la vapeur), en réduisant d'autant le prix de revient de l'acide sulfurique. Actuellement, on utilise cette chaleur en installant de grosses chaudières de récupération sur le trajet des gaz. On pourra extraire beaucoup plus de vapeur en utilisant les réacteurs à lit fluidisé qui assurent une bonne transmission de chaleur avec de petites surfaces d'échange. Un système traitant un gaz concentré en circuit fermé se rapproche le plus de l'utilisation complète de la chaleur des réactions chimiques.

En Union Soviétique, on a déjà mis au point un système énergotechnologique fermé de fabrication de l'acide sulfurique qui combine tous les moyens énumérés d'augmentation de l'efficacité de cette fabrication.

CHAPITRE 11

SELS ET ENGRAIS MINÉRAUX

11.1. Applications des sels et des engrais minéraux

Les produits chimiques présentant les plus gros tonnages sont les *sels minéraux* utilisés par l'agriculture et l'industrie, en médecine et dans notre vie quotidienne. Ainsi, la production soviétique des engrais minéraux (ramenée à 100 % de substance nutritive) s'est élevée à 26,7 millions de tonnes en 1982 et à 29,7 millions de tonnes en 1983. Dans les années à venir, on prévoit une augmentation encore plus importante de la production de divers engrais chimiques. Cela s'explique par le fait que l'agriculture intensive moderne ne peut se passer de l'introduction dans le sol des quantités déterminées d'engrais minéraux divers renfermant tous les éléments nécessaires à la croissance des plantes et des fruits et dont la proportion dans le sol n'est pas suffisante. Presque tous les sols ont besoin de grandes quantités de phosphore, d'azote et de potassium, ces trois éléments étant particulièrement indispensables à la formation des fruits (surtout des grains). Certains sols et cultures nécessitent un apport de sels de magnésium. A peu près tous les sols et toutes les plantes ont besoin de faibles quantités de sels de Zn, Mn, Cu, B, Mo, dits *engrais catalytiques*.

L'agriculture est donc le principal consommateur de sels minéraux. En plus des engrais, elle utilise différents sels en qualité de pesticides qui protègent les cultures contre les mauvaises herbes, les rongeurs, les insectes et les maladies fongiques. En 1983, l'U.R.S.S. a produit 557 000 t de pesticides.

A côté de l'Union Soviétique, les plus grands producteurs des pesticides (suivant les données relatives à 1980) sont la Hongrie (7,841 millions de tonnes), les Etats-Unis (4,380 millions de tonnes), la France (4,355 millions de tonnes).

D'immenses quantités de sels minéraux sont utilisées par l'industrie chimique qui n'est pas seulement le producteur, mais aussi un des plus gros consommateurs de sels minéraux. Ainsi, le chlorure de sodium est une matière première de très grande valeur, dont on fabrique carbonate de sodium, chlore, soude caustique, acide chlorhydrique, sodium métallique. Le sulfate de sodium sert à préparer sulfure de sodium, cellulose, papier, verre.

Divers sels sodiques (sulfites, sulfures, dichromates, fluorures, phosphates) sont largement utilisés dans la fabrication de fibres synthétiques, colorants et matières plastiques, de différents réactifs chimiques, catalyseurs, détergents, agents de traitement des peaux et dans beaucoup d'autres fabrications.

La métallurgie emploie certains sels minéraux comme additifs et fondants dans l'élaboration du métal, lors de l'enrichissement et du traitement hydrométallurgique des minerais.

Les sels minéraux sont une des matières de base dans la fabrication des matériaux de construction. Ainsi, la production du verre consomme en très grandes quantités sulfate et carbonate de sodium, sels et oxydes de plomb, zinc et bore. Le ciment est fabriqué à partir du calcaire (carbonate de calcium). Beaucoup de carbonate de calcium et de magnésium, de certains sels de chrome sont consommés par l'industrie des réfractaires. Ont besoin de sels minéraux divers les industries minière, de pâtes et papiers, textile, pharmaceutique et l'industrie du cuir.

11.2. Préparation des sels minéraux

Les *sels minéraux* sont préparés à l'aide de deux types de technique : 1° extraction des sels naturels fondée sur les méthodes physiques (dissolution, séparation hydraulique, évaporation, cristallisation, flottation) ; 2° préparation à partir des matières premières d'origine naturelle, des produits intermédiaires et des déchets d'autres fabrications.

L'*extraction des sels minéraux naturels* se fait soit de solutions naturelles (saumures) formant les lacs salés (de surface ou souterrains), soit de roches solides que l'on extrait du sol ou soumet à la lixiviation en place.

Pour retirer les sels minéraux de leurs solutions naturelles, on utilise les solubilités différentes des sels formant une telle solution. Dans beaucoup de cas, le sel est tiré de la saumure concentrée des lacs salés ou des limans (lagunes de faible profondeur à haute concentration en sel) par cristallisation dans les conditions naturelles ou dans les bassins artificiels plats où l'eau s'évapore en laissant le sel. L'extraction des sels solides est effectuée par fouille en déblai ou par fouille couverte, suivant la profondeur de la couche. C'est ainsi qu'on extrait le sel gemme, le sulfate de sodium, les sels de potassium (sylvinite) et de magnésium (carnallite), etc. La lixiviation en place consiste à extraire le sel sous forme d'une solution préparée par voie artificielle. C'est ainsi que l'on produit du chlorure de sodium utilisable en solution pour préparer le carbonate de sodium, ainsi que le chlore et la soude électrolytiques.

La *fabrication des sels minéraux* comporte des opérations diverses. Mais, pour presque tous les sels, les schémas de fabrication présentent beaucoup d'opérations fondamentales communes à tous ces

procédés. Il s'agit avant tout des méthodes physiques de traitement, surtout au niveau de la préparation des matières premières et des opérations de finissage. Les opérations préparatoires sont broyage, enrichissement, séchage des matières premières, leur dissolution, etc. Le finissage peut consister en dissolution, filtration, sédimentation, évaporation, cristallisation, séchage du produit fini, et ainsi de suite.

La formation proprement dite des sels minéraux se produit par transformations chimiques: grillage, lixiviation, double décomposition, réactions de neutralisation, etc. La vitesse de la plupart de ces transformations hétérogènes s'écrit:

$$\frac{dG}{d\tau}=kF\Delta C$$

On intensifie le procédé par les mêmes moyens que dans les autres secteurs de la chimie industrielle, en augmentant le coefficient de transfert de masse k, la surface de contact des phases F et la force motrice de procédé ΔC.

Les principales techniques d'intensification sont agitation énergique des phases, broyage fin et enrichissement des matières brutes solides, emploi des hautes températures, etc. La technologie des sels présente la singularité de ne recourir pratiquement jamais à la catalyse.

La fabrication des sels minéraux à partir des produits intermédiaires de l'industrie chimique est basée sur les réactions de neutralisation. C'est ainsi que l'on prépare la majorité des engrais azotés à partir des acides et des alcalis (sulfate d'ammonium, nitrates d'ammonium, de sodium et de potassium). Beaucoup de sels sont des sous-produits d'autres fabrications. Ainsi, les carbonates de sodium et de potassium proviennent de l'extraction de l'alumine à partir de la néphéline. Quand l'acide chlorhydrique est fabriqué par le procédé aux sulfates, le sous-produit est le sulfate de sodium. On obtient du nitrate de sodium ou de potassium en captant à l'aide du carbonate de sodium ou du lait de chaux les gaz perdus de la fabrication de l'acide nitrique. La fabrication du dioxyde de titane et le décapage des métaux à l'acide sulfurique laissent beaucoup de vitriol vert $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

11.3. Classification des engrais minéraux

On classe les engrais chimiques en partant de leur valeur agrochimique, de la quantité et de la nature des substances nutritives, de leur solubilité dans l'eau de fond, de leur action physiologique sur les sols amendés, et ainsi de suite.

Agrochimiquement, les engrais chimiques sont classés en *directs* et *indirects*. Les premiers renferment les éléments nutritifs sous forme de composés directement assimilables par les plantes. Les engrais indirects mobilisent les substances nutritives déjà présentes dans le

sols par amélioration de ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Ainsi, en introduisant du calcaire ou de la dolomie broyés, on réduit l'acidité du sol ; le gypse améliore les sols salins et ainsi de suite.

Les engrais directs peuvent comporter une ou plusieurs substances nutritives. Trois éléments, azote, phosphore et potassium, sont utilisés en quantités particulièrement importantes pour fertiliser le sol. Suivant le nombre de ces éléments dans les engrais commerciaux, ces derniers sont subdivisés en *simples* et *complexes*. Les engrais simples ne renferment qu'un seul des principaux éléments nutritifs. Les engrais complexes contenant deux ou trois éléments sont dits, respectivement, *binaires* et *ternaires*. Les derniers sont également dits *complets*, car ils renferment tous les éléments nutritifs majeurs.

Un groupe à part est celui des *engrais catalytiques* à éléments mineurs ou oligoéléments (Zn, Cu, Mn, B) que les plantes ne consomment qu'en très faible quantité. On introduit ces engrais à raison de moins d'un kilogramme par hectare.

Quant à leur solubilité, les engrais peuvent être classés en *solubles dans l'eau* et *solubles dans les acides du sol*. Tous les engrais azotés et potassiques sont hydrosolubles. Les plus aisés à assimiler par les plantes, ces engrais sont le plus rapidement évacués du sol avec les eaux. La plupart des phosphates ne sont solubles que dans les acides du sol. Leur solubilisation est beaucoup plus lente, mais ils restent plus longtemps dans le sol.

En ce qui concerne leur action physiologique sur le sol, tous les engrais sont soit *acides*, soit *basiques*, soit enfin *neutres*. Les derniers n'affectent pas le pH du sol. Il faut aussi dire que les engrais peuvent être *granulés* ou *non granulés*. Les engrais granulés sont moins hygroscopiques, ils ne s'agglutinent pas pendant le stockage, ne sont pas dispersés par le vent après leur introduction ni emportés par l'eau de pluie. De plus, leur distribution est possible à l'aide d'épandeurs et de semoirs.

L'industrie chimique de l'U.R.S.S. produit plus de 60 types d'engrais différents. Etant donné que nous considérons les schémas de principe de la fabrication des principaux engrais, nous subdiviserons, par convention, tous les engrais minéraux produits par l'industrie chimique en *phosphatés*, *azotés* et *potassiques*, en rangeant dans la catégorie des engrais azotés tous les engrais renfermant de l'azote et dans celle des engrais potassiques tous les engrais qui contiennent du potassium (et qui renferment également d'autres substances nutritives).

11.4. Engrais phosphatés

Le *superphosphate ordinaire* et le *superphosphate concentré* (*double*) soluble dans l'eau, forment la classe des engrais phosphatés.

Phosphore élémentaire, acide phosphorique, engrais phosphatés et autres combinaisons du phosphore sont fabriqués à partir des phos-

phates naturels: apatites et phosphorites. Dans ces minéraux, le phosphore a une forme insoluble: il s'agit principalement de la fluorapatite $Ca_5F(PO_4)_3$ et du phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$.

Le minéral *apatite* entre dans la composition des roches éruptives. L'Union Soviétique est un grand producteur de l'apatite, dont l'apatite de très haute qualité (apatite « sucre ») exportée dans beaucoup de pays, développés ou en voie de développement. La roche qui renferme jusqu'à 70 % d'apatite et jusqu'à 25 % de néphéline [$(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, matière première de l'industrie de l'aluminium] est séparée par flottation en concentré d'apatite comportant jusqu'à 40 % de P_2O_5 et en néphéline, fraction qui renferme, après un deuxième enrichissement, près de 30 % de Al_2O_3.

Les *phosphorites* sont des roches d'origine sédimentaire. On y trouve 20 à 30 % de P_2O_5. L'Union Soviétique en est également un grand producteur. Une partie des phosphorites, sous forme de phosphates moulus, est utilisée pour fertiliser les sols podzoliques acides.

Pour obtenir des engrais assimilables par les plantes et utilisables pour tous les sols, il est nécessaire de transformer les phosphates naturels insolubles en sels hydrosolubles ou faciles à assimiler. La solubilité des phosphates augmente en même temps que leur degré d'acidité. Le sel neutre $Ca_3(PO_4)_2$ n'est soluble que dans les acides minéraux forts, alors que le sel le plus acide, le phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$, se dissout dans l'eau. Cette transformation des sels naturels insolubles en composés solubles se fait par décomposition sous l'action d'acides ou par chauffage (sublimation thermique du phosphore).

Fabrication du superphosphate. L'industrie chimique produit le superphosphate ordinaire qui est essentiellement un mélange de phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$ et de gypse $CaSO_4$, ainsi que le superphosphate concentré: phosphate monocalcique hydraté $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Le procédé de fabrication du phosphate ordinaire consiste à décomposer la fluorapatite par l'acide sulfurique: procédé hétérogène complexe à plusieurs phases que l'on peut décrire par l'équation globale

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 + 2HF - \Delta H$$

En réalité, la décomposition se déroule en deux stades. La transformation débute par une réaction de double décomposition à la surface des particules solides de phosphate en présence d'un excès d'acide sulfurique, réaction qui conduit à l'acide phosphorique libre:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 10H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 2HF - \Delta H \qquad (I)$$

Cette réaction commence dès qu'on a mélangé le phosphate avec l'acide sulfurique et s'achève au bout de 20 à 40 mn. La température dans l'espace de réaction atteint 110-120 °C.

Lorsque l'acide sulfurique a été complètement consommé, on voit se produire la deuxième réaction : la décomposition du phosphate restant par l'acide phosphorique issu de la réaction précédente suivant l'équation

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF - \Delta H \quad \text{(II)}$$

Le phosphate monocalcique formé passe d'abord en solution, puis commence à cristalliser à partir de la solution sursaturée. La deuxième étape de la transformation, dite maturation du superphosphate, est très lente. Sa vitesse dépend de la matière première utilisée et des conditions opératoires. Sa durée peut varier entre 6 et 25 jours. La maturation commence déjà dans la chambre de réaction et se poursuit au cours du stockage. Pour accélérer la maturation, on abaisse la température et on élimine l'eau, ce qui rend plus rapide la cristallisation du phosphate monocalcique, tout en élevant la concentration de H_3PO_4 qui réagit sur $Ca_5F(PO_4)_3$ restant selon la réaction (II). Le superphosphate stocké est malaxé de temps en temps à l'aide d'une grue à grappin, ce qui accélère encore la maturation. La phase la plus importante de la fabrication est la préparation du superphosphate dans la chambre: c'est un processus hétérogène complexe qui comporte, à côté des réactions chimiques, des processus plus lents: diffusion de l'acide phosphorique vers l'intérieur du phosphate non décomposé et cristallisation du phosphate monocalcique. Les principaux facteurs déterminant la vitesse de maturation, ainsi que la structure et les propriétés physiques du superphosphate, sont la température dans la chambre et la concentration en acide sulfurique. L'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur le taux de décomposition (taux de transformation) des phosphates est montré fig. 120.

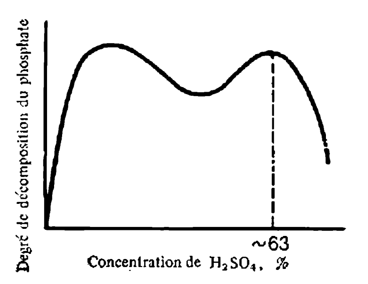


Fig. 120. Degré de décomposition des phosphates en fonction de la concentration de l'acide sulfurique (T, τ = const)

La position des maximums dépend de la nature de la matière première, du rapport S/L, de la température, de la durée de la transformation, et ainsi de suite. La vitesse et le taux de décomposition du phosphate par un acide peu concentré (le maximum à gauche) sont élevés, mais l'acide de faible concentration introduit beaucoup d'eau : à la place du superphosphate solide on obtient de la pulpe qui ne cristallise pas. Le deuxième maximum correspond à un acide à près de 63 %. Si on emploie un acide plus concentré, la phase liquide se trouve vite sursaturée en sulfate de calcium qui cristallise en formant une couche dense de cristaux très fins à la surface des

grains de phosphate: l'acide ne peut plus pénétrer à l'intérieur du grain.

Le superphosphate préparé à partir de l'apatite renferme 19-20 % de P_2O_5. Dans le superphosphate obtenu à partir de la phosphorite cette teneur est de l'ordre de 14-15 %. Le schéma de fabrication du superphosphate comporte quatre opérations: 1° dosage de l'acide sulfurique et du concentré d'apatite; 2° mélange des réactifs dans le mélangeur avec formation de la pulpe; 3° prise et solidification du superphosphate dans la chambre de réactions; 4° maturation du superphosphate mis en stock.

La figure 121 présente le schéma de principe de la fabrication du superphosphate. Un système de transporteurs, d'entraîneurs à vis

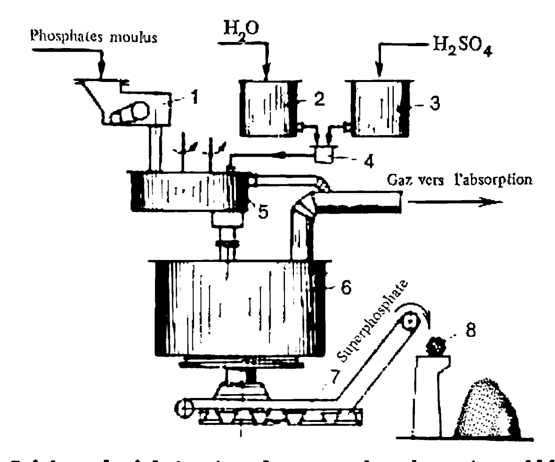


Fig. 121. Schéma de fabrication du superphosphate (procédé continu):
1 — doseur en poids; *2* — bac collecteur sous pression à eau; *3* — bac collecteur sous pression à acide sulfurique; *4* — doseur; *5* — mélangeur; *6* — chambre à superphosphate; *7* — convoyeur; *8* — épandeur

et d'élévateurs transporte le concentré d'apatite du lieu de son stockage vers le doseur en poids *1* qui l'envoie dans le mélangeur *5*. Ce même mélangeur est alimenté en acide sulfurique dilué depuis les bacs collecteurs sous pression *3* (à acide sulfurique) et *2* (à eau) à travers le doseur *4* muni d'un mesureur de concentration automatique. Dans le mélangeur *5*, le phosphate et l'acide sont mélangés par agitation mécanique. La pulpe va dans la chambre à superphosphate *6* où le superphosphate est préparé. Ensuite, à l'aide du convoyeur *7*, le superphosphate est envoyé dans la section de stockage où il est distribué par l'épandeur *8*. Pour améliorer les caractéristiques physiques du superphosphate, on le soumet à la granulation dans des appareils appropriés (non représentés fig. 121).

La décomposition des phosphates par l'acide sulfurique libère beaucoup de fluorure d'hydrogène et de tétrafluorure de silicium qui entrent en réaction donnant l'acide silicofluorhydrique H_2SiF_6.

Les gaz qui se dégagent sont absorbés par l'eau ou utilisés pour fabriquer du fluosilicate de sodium Na_2SiF_6.

Le principal appareil de la fabrication de superphosphate est la chambre à superphosphate que représente en plan la figure 122. C'est un cylindre vertical en béton armé (*1*) qui, avec son fond en béton armé, tourne lentement autour du tuyau de fonte creux et fixe *2* destiné à décharger le superphosphate de la chambre. La pulpe est introduite en continu dans la zone de chargement par la trappe dans le couvercle de la chambre. La fraise *3*, située dans la zone de déchargement près de la cloison verticale *4*, tourne dans le sens inverse de celui de la rotation de la chambre. Elle coupe le superphosphate évacué de la chambre par le tuyau de fonte central.

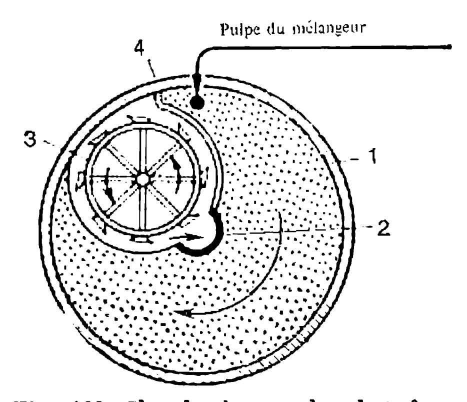


Fig. 122. Chambre à superphosphate fonctionnant en continu (en plan):
1 — enceinte: cylindre en béton armé; *2* — tuyau de fonte; *3* — fraise; *4* — cloison verticale

Une chambre à superphosphate normalisée (en U.R.S.S.) a un diamètre de 7,1 m, une hauteur de 2,5 m et fait un tour en 1,5 à 2,5 h. Son rendement horaire est égal à 30-50 t/h de superphosphate, l'intensité étant de 550 à 650 kg/(m³·h).

Le principal défaut du superphosphate ordinaire est sa teneur relativement peu élevée en P_2O_5. Pour obtenir un engrais plus concentré, on opère la décomposition des phosphates naturels par l'acide phosp orique à 70 % :

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + HF - \Delta H$$

Cela donne du superphosphate concentré ou double dont la production croît d'année en année.

Le superphosphate concentré est essentiellement composé de phosphate monocalcique et renferme 40 à 50 % de P_2O_5, soit 2-3 fois plus que le superphosphate ordinaire: c'est un engrais plus précieux.

11.5. Engrais azotés

L'azote des engrais azotés peut présenter des formes différentes: celle du cation NH_4^+ (engrais ammoniacaux), de l'anion NO_3^- (engrais ammonitriques) ou du groupe amide NH_2. Les engrais ammonitriques renferment à la fois l'ion NH_4^+ et l'ion NO_3^-. Deux engrais azotés les plus utilisés en U.R.S.S. sont le nitrate d'ammonium (ammonitrate) et le carbamide (urée). Tous les sels d'ammonium et

tous les nitrates sont solubles dans l'eau et bien assimilables par les plantes, mais les pluies ou l'arrosage abondants les emportent vers les couches profondes du sol.

La plupart des engrais azotés sont préparés par neutralisation des acides par les bases. Nous allons considérer à titre d'exemple la fabrication de deux engrais azotés principaux : de l'ammonitrate et du carbamide (urée).

L'*ammonitrate* (*nitrate d'ammonium* ou *salpêtre d'ammonium*) NH_4NO_3 est un engrais concentré qui renferme 35 % d'azote ammoniacal et nitrique. On peut l'utiliser pour tous les sols et toutes les cultures. Mais ses caractéristiques physiques sont mauvaises : les cristaux de NH_4NO_3, très hygroscopiques, s'agglutinent lors du stockage en gros morceaux très difficiles à introduire dans le sol. Afin de limiter l'agglutination de l'ammonitrate, on en fait des granules avec des substances non hygroscopiques (nitrates de calcium et de magnésium, phosphates de calcium) que l'on saupoudre ensuite avec du gypse finement moulu, du kaolin, de la farine d'os ou des phosphates moulus. Qui plus est, le nitrate d'ammonium est inflammable et explosif, ce qui complique encore son emploi en qualité d'engrais. On sait que c'est un des constituants principaux de nombreux explosifs. En règle générale, le nitrate d'ammonium est fabriqué dans les usines produisant l'ammoniac et l'acide nitrique.

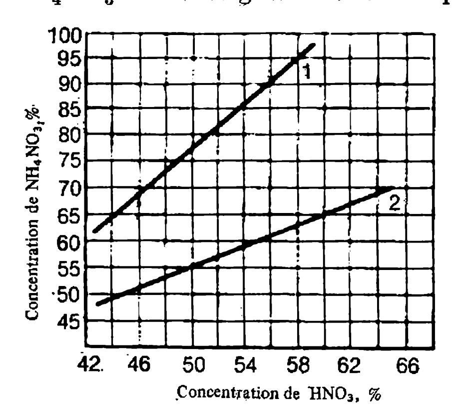


Fig. 123. Concentration du nitrate d'ammonium en fonction de la concentration de l'acide nitrique :

1 — avec utilisation de la chaleur de neutralisation pour évaporer l'eau ; *2* — sans utilisation de la chaleur de neutralisation

La fabrication de l'ammonitrate comporte la neutralisation d'un acide nitrique faible par de l'ammoniac gazeux :

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 - 149 \text{ kJ}$$

suivie d'enrichissement de la solution obtenue par évaporation et de granulation du nitrate d'ammonium. L'interaction de l'ammoniac gazeux et de l'acide nitrique est un processus de chimisorption type appartenant au domaine de diffusion, car la réaction chimique elle-même est extrêmement rapide. La neutralisation dégage une grande chaleur. Si on conduit le procédé de façon à utiliser la chaleur de réaction pour évaporer l'eau, on peut, en employant un acide nitrique à 58-60 %, obtenir directement de l'ammonitrate fondu (à 95-97 % de NH_4NO_3) en évitant l'opération d'évaporation (fig. 123).

Les schémas de fabrication les plus répandus à l'heure actuelle prévoient une évaporation partielle de la solution par utilisation de la chaleur de neutralisation. Une telle installation est schématisée fig. 124. L'eau est essentiellement éliminée par évaporation dans le neutralisateur *1*, réservoir cylindrique en acier inoxydable, à l'intérieur duquel se trouve un autre cylindre *2*. Ce deuxième cylindre est continûment alimenté en ammoniac gazeux et en acide nitrique, ce dernier passant par le distributeur *3*. L'espace intérieur du cylindre *2* est destiné à la neutralisation et l'espace annulaire entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur sert à évaporer le liquide. La chaleur est évacuée de la zone de réaction à travers la paroi du cylindre intérieur. La chaleur est évacuée non seulement pour vaporiser l'eau, mais aussi pour éviter la décomposition thermique de l'ammonitrate formé.

La vapeur qui résulte de l'évaporation sert ensuite d'agent caloporteur. La solution de nitrate d'ammonium (à 70 % de NH_4NO_3 en moyenne) va, en traversant la fermeture hydraulique *4*, dans le post-neutralisateur *5*, puis dans le système de concentrateurs sous vide à effet multiple *6*. Dans le post-neutralisateur *5*, la solution faiblement acide est encore une fois neutralisée par de l'ammoniac. Dans le concentrateur qui utilise en partie la vapeur de neutralisation, la concentration de la solution est portée à 98-99 % de NH_4NO_3. Cet ammonitrate à l'état fondu est envoyé, à travers le séparateur *7*, dans la tour de granulation *8*. L'ammonitrate est granulé par pulvé-

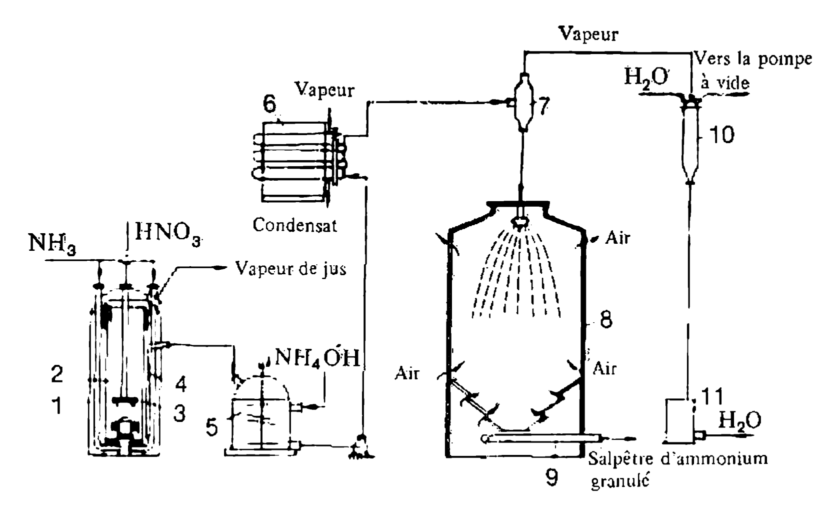


Fig. 124. Schéma de fabrication du nitrate d'ammonium avec évaporation de la solution :

1 — corps du neutralisateur ; *2* — cylindre intérieur du neutralisateur ; *3* — distributeur d'acide nitrique ; *4* — fermeture hydraulique ; *5* — post-neutralisateur ; *6* — concentrateur sous vide à triple effet ; *7* — séparateur ; *8* — tour de granulation ; *9* — transporteur à courroie ; *10* — condenseur barométrique ; *11* — fermeture barométrique

risation à l'aide d'un disque tournant dans une tour vide en béton armé haute de 30 à 35 m. Les gouttes qui tombent se solidifient en forme de granules dans le courant d'air froid insufflé au bas de la tour. Le transporteur à courroie *9* les entraîne vers le séchage et le conditionnement.

Le *carbamide* (*urée*) $(NH_2)_2CO$ est le plus précieux des engrais azotés. Facilement assimilé par les plantes, il renferme jusqu'à 46 % d'azote. On l'ajoute aussi aux aliments de bétail comme supplément d'azote.

L'industrie s'en sert également pour préparer les résines carbamiques (matière première des plastiques de valeur), les panneaux de

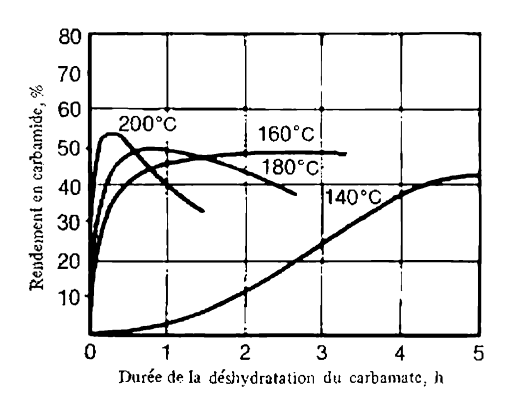


Fig. 125. Rendement en carbamide en fonction de la durée de la déshydratation du carbamate pour quelques températures différentes

Fig. 126. Rendement en carbamide en fonction du rapport ammoniac/dioxyde de carbone (t = 180-200 °C, P = 180-200 MPa)

copeaux de bois, les colles synthétiques, les imprégnants pour tissus. On l'applique dans l'industrie pharmaceutique, dans le raffinage des produits pétroliers, pour préparer la fibre synthétique urylon[1], etc.

On fabrique le carbamide à partir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone. Sa synthèse se déroule en deux étapes. D'abord, il y a formation du carbamate d'ammonium :

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 - 159 \text{ kJ} \qquad \text{(a)}$$

Ensuite, le carbamate est déshydraté en carbamide :

$$NH_2COONH_4 \rightleftharpoons (NH_2)_2CO + H_2O + 285 \text{ kJ} \qquad \text{(b)}$$

[1] Fibre synthétique de fabrication japonaise. (*N.d.R.*)

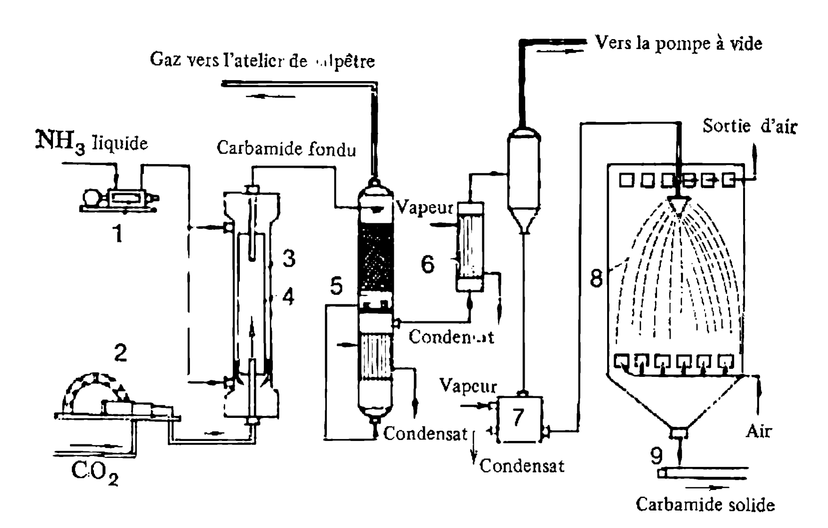


Fig. 127 Préparation du carbamide (schéma):
1 — pompe à ammoniac; *2* — compresseur; *3* — colonne de synthèse; *4* — chambre de réaction de la colonne; *5* — colonne de distillation; *6* — évaporateur; *7* — réservoir à carbamide fondu; *8* — tour de granulation; *9* — transporteur

Globalement, la préparation du carbamide est un procédé hétérogène dans le système G-L, relevant du domaine cinétique. Dans les conditions optimales, la formation du carbamate d'ammonium est presque totale et très rapide. La déshydratation du carbamate est, par contre, lente et incomplète, ne s'accélérant qu'en phase liquide. La durée de la déshydratation diminue sensiblement quand la température monte. Parallèlement, on voit augmenter le rendement en carbamide (fig. 125). Pour améliorer encore le rendement, on utilise, en plus d'une température élevée, la pression et un excès de NH_3 par rapport à sa proportion stœchiométrique qui empêche la formation des sous-produits (fig. 126).

La synthèse industrielle du carbamide est opérée à 180-200 °C et sous 18-20 MPa, l'ammoniac présentant un excès de 100 %. Si on se sert du dioxyde de carbone à 100 % et de l'ammoniac absolument pur, le rendement en carbamide (par rapport à CO_2) s'accroît, dans les conditions optimales, à 60-70 %. Afin d'améliorer les caractéristiques économiques du procédé, l'ammoniac et CO_2 n'ayant pas réagi servent ordinairement à fabriquer d'autres produits (schémas ouverts) ou sont renvoyés dans la boucle de synthèse (schémas fermés).

La figure 127 présente, sous une forme simplifiée, le schéma ouvert de fabrication du carbamide. La pompe *1* envoie l'ammoniac liquide et le compresseur *2* le dioxyde de carbone vers la colonne de synthèse *3* en acier allié. Le cylindre intérieur *4* protège le corps de la colonne contre l'attaque du milieu réactionnel (dioxyde de carbone humide). Le carbamide à l'état fondu est prélevé dans la par-

tie supérieure de la colonne, subit une détente jusqu'à la pression atmosphérique, puis va dans la colonne de distillation *5* où l'on sépare du carbamide l'ammoniac en excès et les produits de la décomposition des carbonates d'ammonium.

La solution de carbamide est concentrée dans l'évaporateur *6*. Ensuite le carbamide est soit cristallisé dans les cristalliseurs, les cristaux étant séparés de la solution mère par filtration, soit granulé dans la tour *8*. Les gaz issus de la distillation sont régénérés et réutilisés ailleurs (en l'occurrence, pour la fabrication de l'ammonitrate).

CHAPITRE 12

SYNTHÈSE ORGANIQUE

Les produits préparés par synthèse organique trouvent des applications dans tous les secteurs de l'économie nationale en tant que matériaux finis ou, le plus souvent, comme produits intermédiaires: matières premières des autres fabrications. Ce sont alcools et acides organiques, combustibles synthétiques, solvants, caloporteurs, agents frigorifiques, réactifs de flottation, détergents et autres agents de surface, des centaines d'espèces de colorants organiques, nombreux matériaux polymères, produits utilisés dans l'agriculture pour lutter contre les parasites et les maladies des plantes, contre les mauvaises herbes, pour stimuler la croissance et le développement des plantes, etc.

12.1. Matières premières et principaux procédés de la synthèse organique industrielle

Les matières premières qu'emploie la synthèse organique industrielle permettent de résoudre divers problèmes importants de l'industrie chimique: création de fabrications combinées mettant en valeur tous les constituants des matières premières; la substitution des matières non alimentaires aux produits alimentaires et des substances minérales aux substances d'origine végétale (cf. le *Chapitre 2*). Les principales matières premières sont les gaz naturel et associé au pétrole, les produits pétroliers gazeux et liquides, le gaz de synthèse ($CO + H_2$), le gaz de cokerie et les goudrons obtenus par traitement thermique du bois, de la houille, des schistes, de la tourbe.

Les matières brutes destinées à la transformation chimique subissent un prétraitement qui doit fournir des substances de base pures et concentrées. On débarrasse les matières premières des impuretés (eau, particules mécaniques, composés sulfurés) en les faisant passer à travers des desséchants, des filtres, des masses sorbantes. Les substances concentrées sont séparées des mélanges gazeux par condensations successives ou par absorption-désorption. Les principales techniques de séparation des liquides sont la distillation et la rectification.

La fabrication des produits de synthèse organique utilise les réactions fondamentales de la chimie organique: hydrogénation et

déshydrogénation, hydratation et déshydratation, chloration, hydrochloruration et déshydrochloruration, oxydation, sulfonation, nitration, condensation, polymérisation. Le sens de la réaction chimique et sa vitesse dépendent de l'ensemble des paramètres opératoires chimiques et physiques: température, pression, durée, état d'agrégation et proportions des réactifs, emploi des catalyseurs et des solvants, modes d'apport et d'évacuation de la chaleur, etc. Pour créer les conditions optimales assurant le meilleur rendement en produit d'une bonne qualité, il faut connaître les principales lois du génie chimique. Le plus souvent, les procédés de la synthèse organique relèvent du domaine cinétique, leur vitesse globale étant déterminée par celle de la réaction chimique. On la calcule à l'aide de l'équation

$$u = \frac{dC}{d\tau} = k\Delta C \qquad (12.1)$$

où ΔC, la force motrice de procédé, est égale au produit des concentrations courantes des espèces en réaction en conformité avec l'équation cinétique montrant l'ordre de la réaction;
k est la constante de vitesse obéissant à l'équation d'Arrhenius.

Au cours d'une synthèse organique on observe, en règle générale, non pas une seule réaction chimique, mais plusieurs réactions parallèles et consécutives. On obtient donc, en plus du produit principal, des produits fatals ou des déchets. Suivant le nombre des réactions, la constante de vitesse de procédé peut être une fonction composée des constantes de vitesse de plusieurs réactions:

$$k = f\,(k_1,\ k_2,\ k_3,\ k_4,\ \ldots) \qquad (12.2)$$

la dépendance fonctionnelle pouvant varier très considérablement avec l'élévation de la température et de la pression, des concentrations des substances réagissantes et des autres paramètres opératoires. Dans la synthèse organique, on emploie les catalyseurs n'accélérant que la réaction de base qui fournit le produit principal. Dans ce cas, il y a variation non seulement de la dépendance fonctionnelle (12.2), mais aussi de l'ordre de la réaction. Les moyens utilisés par la technique de synthèse organique pour accélérer les procédés sont divers: augmentation de la force motrice de procédé, de la constante de vitesse de réaction, de la surface de contact des phases dans les transformations hétérogènes.

Dans les réactions en phase gazeuse, caractéristiques de la synthèse organique (chloration, oxydation, hydrogénation...), on fait croître la force motrice de procédé ΔC et sa vitesse $dC/d\tau$ en faisant varier la température et la pression (ce qui déplace l'équilibre) ou en recourant aux catalyseurs qui accélèrent la transformation par abaissement de l'énergie d'activation. Dans les processus de sorption, on augmente la force motrice par élévation de la concentration des

substances réagissantes ou par évacuation du produit fini (désorption) de la zone de réaction. On obtient un accroissement de la surface de contact des phases dans les procédés hétérogènes relevant du domaine de diffusion par agitation énergique des masses en réaction. L'agitation permet d'augmenter la constante de vitesse en améliorant les conditions de la diffusion (remplacement de la diffusion moléculaire par la diffusion turbulente).

L'intensification des procédés de la synthèse organique est également liée à l'emploi des appareils fonctionnant en continu: colonnes, réacteurs tubulaires, caisses de catalyse, faits en matériaux résistant à la corrosion et à la chaleur. Il existe plusieurs classements des procédés de la synthèse organique. On a l'habitude, notamment, de les classer en fonction de la matière première utilisée qui détermine l'ensemble des fabrications dans telle ou telle usine.

12.2. Transformation chimique des hydrocarbures paraffiniques

La *chloration des hydrocarbures méthaniques* est un des plus importants procédés de leur transformation. L'industrie utilise la chloration thermique en phase gazeuse à la température nécessaire à l'activation des molécules de chlore qui engendre la réaction radicalaire en chaîne

$$Cl_2 \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$
$$RH + Cl\cdot \rightarrow R\cdot HCl$$
$$R\cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\cdot, \text{ et ainsi de suite}$$

La substitution des atomes d'hydrogène par les atomes de chlore (réaction de métalepsie) fournit un mélange de dérivés mono, di et polychlorés et de l'hydrogène chloré qui se dégage. Ainsi, la chloration du méthane conduit à quatre chlorométhanes : chlorure de méthyle, chlorure de méthylène, chloroforme et tétrachlorure de carbone:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

La formation préférentielle de tel ou tel produit est déterminée par les conditions de la réaction: régime de température et rapport molaire entre l'hydrocarbure et le chlore (fig. 128). La chaleur dégagée par la réaction est à évacuer, car une explosion peut survenir à 500-550 °C, conduisant au carbone et à l'hydrogène chloré:

$$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$$

Pour obtenir le plus de chlorure de méthyle et de chlorure de méthylène et le moins de chloroforme et de tétrachlorure de carbone (qu'on

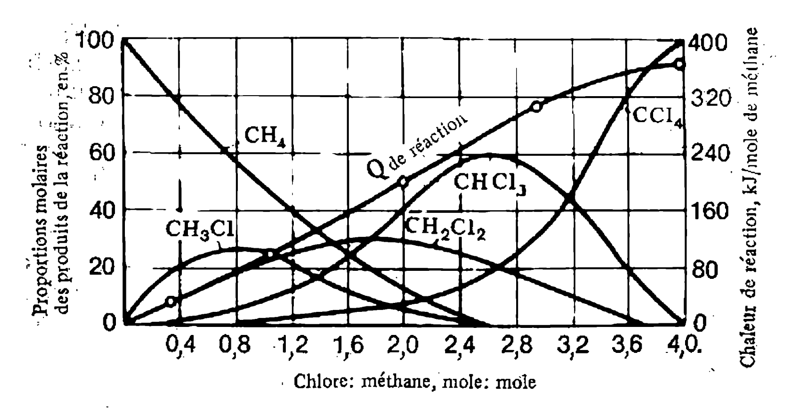


Fig. 128. Composition des produits de chloration du méthane et chaleur de réaction en fonction du rapport molaire chlore/méthane

prépare par d'autres procédés), on opère entre 400 et 450 °C, la proportion du méthane dans le mélange chlore-méthane étant 8 à 12 fois supérieure à sa proportion stœchiométrique. Cela permet d'améliorer l'évacuation de chaleur de la zone de réaction.

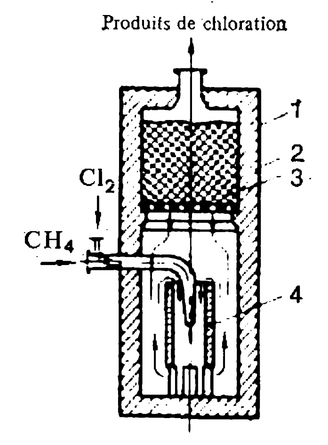


Fig. 129. Appareil pour la chloration du méthane

Le chloreur (fig. 129) est un cylindre en acier (*1*) revêtu à l'intérieur de briques de chamotte (*2*) et portant dans sa partie supérieure un garnissage d'anneaux de porcelaine (*3*) qui rend la réaction plus uniforme. Un cylindre vertical ouvert en céramique occupe la demi-hauteur de l'espace intérieur du chloreur. Ce cylindre (*4*) possède en bas des orifices. Les gaz de départ arrivent par un tuyau céramique dont le bout rétréci rentre dans le cylindre *4*. On commence par réchauffer l'intérieur du chloreur (pour amorcer la réaction). Pour cela, on brûle une partie du méthane mélangé à l'air, en remplaçant ensuite l'air par du chlore. Par la suite, la réaction devient autothermique. Les produits de réaction sortent par le haut de l'appareil. Le mélange gazeux est débarrassé de l'hydrogène chloré dans les absorbeurs à acide (où l'eau dissout HCl en donnant de l'acide chlorhydrique), puis neutralisé par un alcali, déshydraté par congélation, comprimé et liquéfié par refroidissement poussé. C'est par rectification qu'on isole les produits individuels du mélange liquide renfermant 28-32 % de chlorure de méthyle, 50-53 % de chlorure de méthylène, 12-14 % de chloroforme et 3-5 % de tétrachlorure de carbone.

Tous les dérivés chlorés du méthane trouvent des applications pratiques. Le *chlorure de méthyle* CH_3Cl sert de solvant dans la fabrication du butylcaoutchouc, d'agent de méthylation dans la synthèse organique. On l'emploie comme méthylant pour préparer les méthylchlorosilanes dont on fabrique les silicones, polymères organosiliciés. Le *chlorure de méthylène* CH_2Cl_2 est un bon solvant à usage industriel pour acétate de cellulose, graisses, huiles, paraffine, caoutchoucs. Il ne brûle pas et ne forme pas de mélanges explosifs avec l'air.

La *déshydrogénation des hydrocarbures méthaniques* permet d'obtenir des hydrocarbures à liaisons multiples : oléfines, acétylène. Ainsi, on tire des fractions pétrolières en C_4 et C_5 (butanes et pentanes) respectivement le butadiène-1,3 (le divinyle) et l'isoprène (le méthyl-2-butadiène-1,3). Dans les deux cas, la déshydrogénation se déroule en deux étapes. Ainsi, pour la préparation du divinyle :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3+H_2 \qquad \Delta H=+126 \text{ kJ}$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \rightleftharpoons CH_2=CH-CH=CH_2+H_2 \qquad \Delta H=+116 \text{ kJ}$$

Selon le principe de Le Chatelier, la haute température et la basse pression favorisent le déplacement de l'équilibre vers les produits de réaction. L'équation

$$\log K_p = 7{,}574 - 30\,500/4{,}575\ T \qquad (12.3)$$

exprime la constante d'équilibre en fonction de la température de la première réaction, la variation du taux de transformation à l'équilibre avec P étant décrite par l'équation

$$x_{\text{éq}} = \sqrt{K_p/(K_p+P)} \qquad (12.4)$$

Le *n*-butane est déshydrogéné en *n*-butylène par un procédé à recyclage à 550-575 °C sur catalyseur à Al-Cr, le temps de contact des gas réagissants étant de 2 s. La déshydrogénation des *n*-butylènes en divinyle est opérée à 600-650 °C sur catalyseurs complexes, en présence de la vapeur d'eau surchauffée qui abaisse la pression partielle des gaz. Le rendement en divinyle est égal à 80-85 %. En polymérisant le divinyle et l'isoprène (monomères), on obtient des caoutchoucs de valeur.

L'*oxydation des hydrocarbures méthaniques* est utilisée pour la synthèse industrielle d'alcools, aldéhydes, cétones, acides, etc. Suivant le produit désiré, on effectue l'oxydation catalytique ménagée des hydrocarbures en phase liquide ou vapeur. C'est l'oxygène de l'air qui sert le plus souvent d'oxydant. On rend l'oxydation plus ou moins poussée en variant le rapport molaire entre les hydrocarbures et l'oxygène (excès d'hydrocarbure) et en évacuant la chaleur de la réaction exothermique.

Une technique prometteuse est l'oxydation directe à une étape des hydrocarbures légers : de la fraction méthane-éthane, par exem-

ple, en méthanol et formaldéhyde; du butane ou de la fraction en C_4-C_7 en acide acétique par un procédé continu.

En oxydant les hydrocarbures liquides ou solides issus de la transformation du pétrole (fractions en C_{10}-C_{30}), on obtient des acides gras et des alcools supérieurs dont on fabrique les savons et autres agents de surface. L'oxydation détruit la chaîne carbonée donnant des acides monocarboxyliques à une chaîne plus courte, le plus souvent de structure normale:

$$RCH_2-CH_2R \xrightarrow[\text{catalyseur}]{+2O_2} RCOOH+R'COOH$$

Le schéma de fabrication est montré fig. 130.

L'oxydation des hydrocarbures bruts débarrassés des combinaisons organiques du soufre, des substances résineuses et aromatiques est conduite dans les colonnes en aluminium à 105-120 °C pendant 20 à 24 h en présence d'un catalyseur: une solution de sels de manganèse.

Le mélangeur *2* reçoit un mélange constitué de paraffine initiale et de paraffine recyclée, ainsi qu'un catalyseur depuis le réservoir *1*. Toute cette masse va dans la colonne d'oxydation *3* alimentée en air purifié. Les produits inférieurs d'oxydation, volatils, sont entraînés par l'air dans le réfrigérant *4* où ils sont condensés, puis séparés dans le séparateur *5* et accumulés dans le collecteur *7*. L'air sort du système par le scrubber arrosé *6*. La paraffine oxydée (l'oxydat)

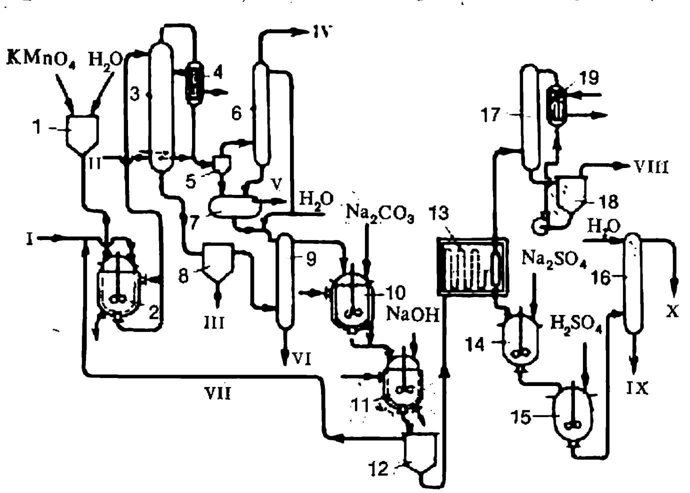


Fig. 130. Schéma d'une installation d'oxydation des paraffines en acides gras: *1* — appareil pour la préparation du catalyseur; *2* — mélangeur; *3* — colonne d oxydation; *4* et *19* — réfrigérants; *5* — séparateur; *6* — scrubber; *7* — collecteur de condensat; *8* — collecteur de boue; *9* et *16* — colonnes de lavage; *10* et *11* — réacteurs de saponification; *12* et *18* — décanteurs; *13* — four; *14* — appareil de dissolution du savon; *15* — réacteur de décomposition; *17* — colonne d'absorption; *I* — paraffine; *II* — air; *III* — boue; *IV* — gaz perdus vers le brûlage; *V* — condensat d'huile; *VI* et *IX* — eau de lavage; *VII* et *VIII* — paraffine recyclée; *X* — acides gras vers la distillation

passe dans le collecteur de boue *8*, puis dans la colonne de lavage *9* où elle est lavée avec du condensat et de l'eau pure. L'oxydat lavé va dans l'appareil de saponification *10* où il est traité avec une solution à 25 % de carbonate de sodium à 90-100 °C, puis dans l'appareil de saponification *11* où il est de nouveau traité avec une solution de soude caustique. Les produits de saponification sont séparés, dans le décanteur *12*, en paraffine qui est recyclée et en solution savonneuse envoyée dans le four *13* où elle est portée à 220-320 °C. On en sépare ensuite le résidu de paraffine évacué à travers la colonne d'absorption *17* dans le décanteur *18*. Afin d'isoler les acides gras, le savon sec est dissous dans l'appareil *14* avec une solution de Na_2SO_4, décomposé par l'acide sulfurique dans l'appareil *15* et lavé dans la colonne *16*. Les acides gras macromoléculaires vont à la distillation. L'industrie de corps gras utilise la fraction des acides avec 10 à 16 carbones dans la chaîne qui remplace l'huile végétale dans la fabrication des savons.

Parmi les produits de synthèse organique, le *méthanol* ou l'*alcool méthylique* CH_3OH présente un des plus gros tonnages. La production mondiale croît d'année en année (v. *Tableau 15*).

Tableau 15

Production de méthanol dans les pays les plus développés

Pays	Production en millions de tonnes		
	1978	1979	1980
U.R.S.S.	1,809	1,774	1,900
Tchécoslovaquie	0,109	0,112	0,113
R.D.A	0,249	0,227	0,249
Roumanie	0,270	0,272	0,292
Etats-Unis	2,885	3,343	3,244
Japon	0,907	0,940	
France	0,347	0,354	0,344
Italie	0,156	0,172	
R.F.A.	0,800	0,871	0,823

Le méthanol CH_3OH est synthétisé sur catalyseur suivant la réaction

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH - 109 \text{ kJ}$$

La constante d'équilibre de la réaction

$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}p_{H_2}^2}$$

est tirée de l'équation

$$\log K_p = 3970\ T^{-1} - 7{,}49 \log T + 0{,}00177\ T - 0{,}0731\ T^2 + 9{,}22 \quad (12.5)$$

La figure 131 montre l'effet de la pression et de la température sur la teneur équilibrée du mélange réactionnel en méthanol.

Pour décrire la vitesse de la réaction de synthèse du méthanol sur catalyseur au zinc-chrome, on se sert de l'équation déduite en partant de l'hypothèse que l'étape limitative du procédé est l'adsorption de l'hydrogène:

$$u = k_1 \frac{p_{H_2} p_{CO}^{0,25}}{p_{CH_3OH}^{0,25}} - k_2 \frac{p_{CH_3OH}^{0,25}}{p_{CO}^{0,25}}$$

où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de la réaction directe et de la réaction inverse.

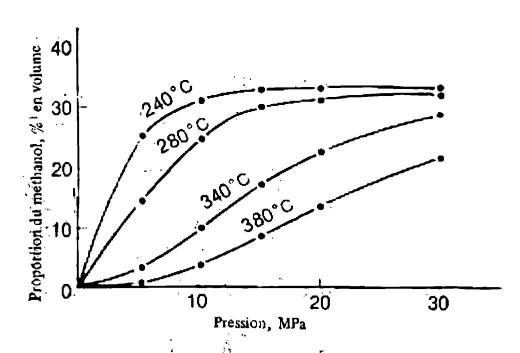


Fig. 131. Proportion du méthanol dans le mélange réactionnel à l'équilibre en fonction de la pression et de la température ($CO : H_2 = 1 : 4$)

La dépendance thermique de la constante de vitesse de la réaction directe correspond à l'énergie d'activation $E = 100$ kJ/mol.

Les catalyseurs employés pour la synthèse du méthanol sont à base de zinc-chrome, cuivre-zinc-chrome ou cuivre-zinc-aluminium. Les conditions opératoires de la fabrication du méthanol sont les suivantes.

Paramètres	Catalyseur à Zn-Cr	Catalyseur à Cu
Pression, MPa	20 à 30	5 à 10
Température, °C	340 à 380	220 à 280
Rapport molaire H_2/CO dans le gaz de recyclage entrant dans la colonne	6 à 10	4 à 8
Vitesse volumique, h^{-1}	25 000 à 40 000	8 000 à 15 000

Le rendement en méthanol par passage du gaz sur catalyseur est de loin inférieur à la valeur théorique (il est égal à 2-5 %), voilà pourquoi la synthèse du méthanol, ainsi que celle de l'ammoniac, est effectuée par recyclage.

Au cours de cette synthèse, on voit se former des sous-produits dont la proportion dans le méthanol brut dépend de la température, de la pression, de la composition du mélange gazeux de départ et de la sélectivité du catalyseur. Nous donnons ci-après la composition approchée du méthanol brut obtenu sur deux catalyseurs différents :

Composition du méthanol brut, en %	Catalyseur à Zn-Cr, $P = 30$ MPa	Catalyseur à Cu, $P = 5$ MPa
Eau	6 à 13	9 à 20
Ether méthylique	2 à 4	0,2 à 0,4
Méthanol (dans la partie organique)	94 à 97	99,0 à 99,6
Alcools supérieurs	0,3 à 0,8	moins de 0,1
Aldéhydes et cétones (exprimés en acétone)	moins de 0,1	0,02 à 0,03
Fer-carbonyle, mg/dm³	moins de 1,0	moins de 0,5
Composés azotés (exprimés en NH_3)	0,2 à 1,0	moins de 0,7

Le méthanol brut préparé sur un catalyseur renfermant du cuivre contient donc moins d'impuretés organiques, ce qui facilite sa rectification.

Autrefois, on construisait en U.R.S.S. des installations de synthèse du méthanol de faible capacité qui fonctionnaient sous une pression de 30 MPa en utilisant le catalyseur à Zn-Cr. Aujourd'hui, la fabrication est principalement opérée sur catalyseurs à basse pression qui renferment du cuivre dans des installations efficaces de grande capacité de production où l'on maintient une pression de 5 à 10 MPa et où l'on utilise au maximum la chaleur de toutes les transformations exothermiques. Ces installations couvrent presque tous leurs besoins en vapeur et en énergie électrique grâce à une bonne récupération de la chaleur des gaz convertis et des fumées.

La figure 132 présente le schéma de fabrication du méthanol sous 5 MPa dans une installation de synthèse produisant 300 000 t/an. Le gaz naturel sous 3 MPa est débarrassé des composés sulfurés avant d'être mélangé à de la vapeur et du dioxyde de carbone dans le rapport $CH_4 : H_2O : CO_2 = 1 : 3{,}3 : 0{,}24$. Le mélange pénètre dans le convertisseur tubulaire *4* où, à 850-870 °C sur catalyseur au nickel, se produit la conversion vapeur-dioxyde de carbone. Le gaz converti va dans la chaudière de récupération *5*. La chaleur du gaz sert à obtenir de la vapeur d'une température et d'une pression élevées et à réchauffer, dans un échangeur de chaleur, l'eau d'alimentation envoyée dans la chaudière de récupération. Le refroidissement ultérieur et la séparation de l'eau sont opérés dans le réfrigérant à air et le séparateur. Le mélange frais est mis sous une pression de 5 MPa à l'aide d'un turbocompresseur *2*, mélangé au gaz de recyclage et envoyé dans les échangeurs de chaleur. Porté à 210-230 °C par la chaleur des gaz issus de la réaction, le mélange va dans la colonne de synthèse *12* où il subit la transformation catalytique. Les gaz sortant de la colonne cèdent leur chaleur au mélange gazeux de départ et, après avoir traversé le réfrigérant-condenseur, passent dans le séparateur. Ici, l'alcool brut obtenu est séparé des gaz n'ayant pas réagi auxquels la roue de circulation du turbocompresseur confère à nouveau la pression du gaz initial en les renvoyant dans la

boucle de synthèse. Le méthanol brut préparé est accumulé dans le bac collecteur *15*, débarrassé des impuretés et rectifié.

On se sert du méthanol pour fabriquer le formaldéhyde et, en qualité d'agent de méthylation, pour préparer colorants, produits pharmaceutiques, méthacrylate. C'est aussi un combustible, un solvant, etc.

Le *formaldéhyde* ou *aldéhyde formique* HCHO se prépare par déshydrogénation oxydante catalytique du méthanol sur catalyseur à l'argent ou au cuivre, à 600-700 °C. On emploie aussi des catalyseurs aux oxydes de fer et de molybdène sur lesquels les réactions sont possibles à 300-400 °C:

$$CH_3OH + 0,5O_2 \rightarrow HCHO + H_2O - 158 \text{ kJ}$$

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$

$$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$$

Le rendement en formaldéhyde est voisin de 80 %, le taux de conversion du méthanol s'élevant à 85 %. La figure 133 montre le schéma de fabrication du formaldéhyde.

Depuis le réservoir *1* le méthanol renfermant 10 à 12 % d'eau va par gravité dans l'évaporateur *2* alimenté en air pur barbotant à travers CH_3OH. Cet air se sature en vapeurs d'alcool (le mélange doit comporter près de 5 g de CH_3OH par litre pour assurer la sécurité et le sens voulu du processus). Le mélange vapeur-air traverse

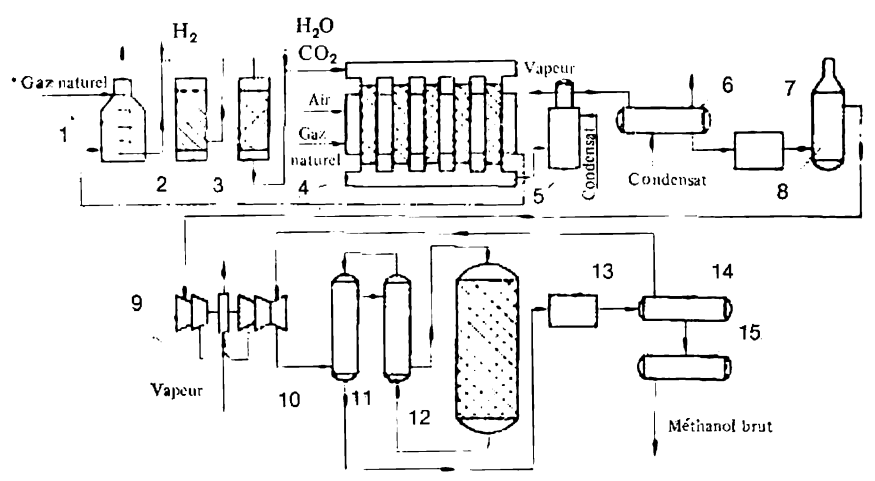


Fig. 132. Schéma d'une installation de synthèse de l'alcool méthylique (sous 5 MPa):

1 — préchauffeur de gaz naturel; *2* — réacteur d'hydrogénation des composés sulfurés; *3* — adsorbeur d'hydrogène sulfuré; *4* — convertisseur tubulaire; *5* — chaudière de récupération; *6*, *10* et *11* — échangeurs de chaleur; *7* et *13* — réfrigérants-condenseurs; *8* et *14* — séparateurs; *9* — turbocompresseur; *12* — colonne de synthèse; *15* — collecteur

le surchauffeur *3* et pénètre dans le réacteur *4*. Le formaldéhyde qui s'est formé dans le réacteur se retrouve immédiatement dans le réfrigérant *5* monté sur le réacteur. Cette baisse rapide de la température prévient l'oxydation du formaldéhyde en CO, CO_2 et H_2O. Ensuite, dans l'absorbeur *6*, le formaldéhyde est absorbé par la solution aqueuse de formaldéhyde venant du scrubber *8* et refroidie dans le réfrigérant *7*. La solution aqueuse à 37-40 % de formaldéhyde (formol) qui en résulte va dans le bac collecteur *9*.

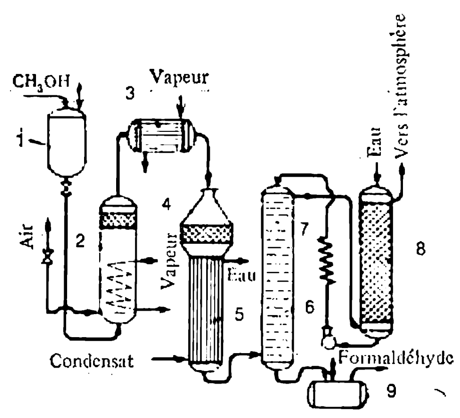


Fig. 133. Schéma de la synthèse du formaldéhyde

Des produits très divers sont fabriqués à partir du formaldéhyde: matières plastiques (phénoplastes, aminoplastes), polyformaldéhyde (polyoxyméthylène) très résistant à l'usure, alcool propargylique et butanediol (synthèse des résines polyamides et du caoutchouc), urotropine, pentaérythrol (fabrication d'explosifs, résines synthétiques, plastifiants) et beaucoup d'autres. Le formaldéhyde est également employé pour la désinfection et la désinsectisation.

12.3. Transformation chimique des hydrocarbures éthyléniques

Les hydrocarbures éthyléniques (alcènes ou oléfines), substances hautement réactives, sont largement utilisés pour la synthèse industrielle de nombreux produits de valeur. Les oléfines transformées à l'échelle industrielle sont principalement éthylène, propylène, butylènes et butadiène. On les soumet à hydratation, oxydation, chloration, polymérisation, procédé oxo, ammonolyse oxydante et autres transformations qui sont des réactions d'addition électrophile à l'emplacement des liaisons carbone—carbone non saturées.

L'*hydratation des oléfines* — addition de l'eau sur la double liaison — sert à obtenir industriellement les alcools monoatomiques: éthylique, isopropylique et autres.

L'*éthanol* ou l'*alcool éthylique* C_2H_5OH, un des plus importants produits de la synthèse organique (v. *Tableau 16*), se prépare à partir de l'éthylène par hydratation directe ou par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. L'hydratation catalytique directe de l'éthylène par la vapeur d'eau surchauffée est plus efficace du point de vue

Tableau 16

Production d'éthanol dans quelques pays

Pays	Production annuelle en milliers de tonnes		
	1978	1979	1980
U.R.S.S.	926,0	922,0	937,0
Etats-Unis	574,6	640,2	658,1
Angleterre	298,2	280,9	181,1
Italie	111,7	109,0	108,0
France	92,0	107,0	101,0
R.F.A.	90,0	93,0	97,0

économique. Le procédé utilise la réaction réversible avec diminution de volume et dégagement de chaleur :

$$CH_2{=}CH_2(\text{gaz}) + H_2O\ (\text{vapeur}) \rightleftharpoons C_2H_5OH\ (\text{vapeur}) - 46\ \text{kJ}$$

La variation d'énergie libre de Gibbs ΔG pour cette réaction est donnée par la formule empirique

$$\Delta G = 110{,}29\ T - 40\,128 \qquad (12.6)$$

la constante d'équilibre K_p se déduit de l'équation

$$\log K_p = \frac{2100}{T} - 6{,}195 \qquad (12.7)$$

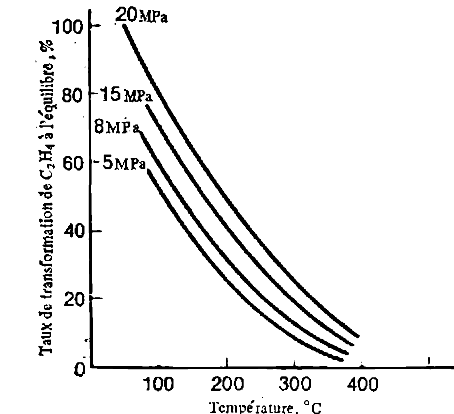


Fig. 134. Taux de transformation (taux de conversion) de l'éthylène en alcool à l'équilibre en fonction de la température et de la pression

Comme le montrent les données thermodynamiques (fig. 134), on peut déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'alcool en élevant la pression et en abaissant la température. Mais les hautes pressions rendent l'alcool plus cher et les basses températures diminuent la vitesse de réaction.

On assure une bonne vitesse et une bonne conversion de l'éthylène en maintenant les conditions optimales : température comprise entre 280 et 290 °C, pression de 7-8 MPa, rapport molaire $H_2O : C_2H_4 = 0{,}6 : 1$, vitesse volumique du mélange gaz-vapeur entre 1800 et 2500 h^{-1}. En raison de la faible conversion de l'éthylène par passage (4-5 %), on utilise le recyclage en renvoyant plusieurs fois l'éthylène

n'ayant pas réagi à l'hydratation. Le catalyseur employé est principalement de l'acide phosphorique sur support à aluminosilicate.

On trouvera fig. 135 un schéma simplifié de fabrication de l'éthanol. Le mélange d'éthylène, de gaz recyclé et de vapeur d'eau, comprimé dans un compresseur, passe par l'échangeur de chaleur *1*, le four tubulaire *2* et, porté à 280 °C, pénètre dans la caisse de catalyse — hydrateur *3* (colonne cylindrique ayant 10 m de haut et 2,5 m de diamètre, revêtue à l'intérieur de cuivre rouge) rempli de catalyseur

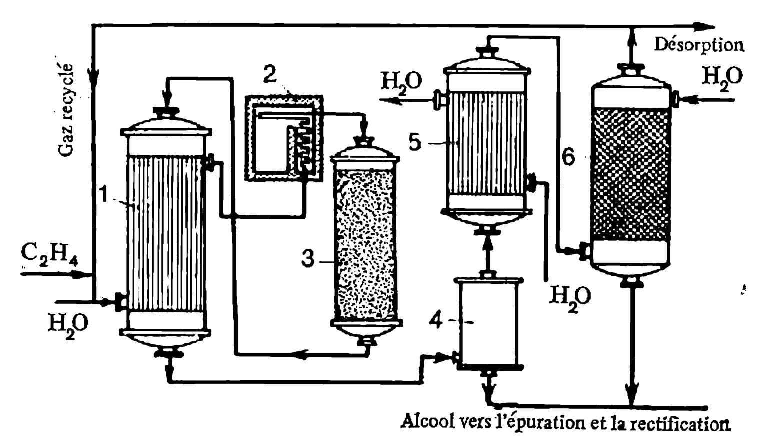


Fig. 135. Schéma de la synthèse de l'éthanol par hydratation catalytique de l'éthylène en phase vapeur

jusqu'au niveau de 8,5 m. Le mélange gaz-vapeur sortant de l'hydrateur est neutralisé par un alcali et traverse l'échangeur *1*. Le condensat s'accumule dans le collecteur *4*. La condensation se poursuit dans le réfrigérant *5*, puis dans le séparateur (non représenté fig. 135) et dans le scrubber *6* on sépare l'éthylène qui est recyclé, tandis que l'alcool en solution dans l'eau est épuré et rectifié.

L'éthanol sert à fabriquer caoutchouc synthétique, odorants, produits pharmaceutiques, polymères, esters (solvants de vernis). On l'emploie comme combustible, antigel.

L'oxydation de l'éthylène par l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur à l'argent conduit à l'*oxyde d'éthylène*:

$$2CH_2{=}CH_2+O_2 \rightarrow 2\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} - 146 \text{ kJ}$$

Afin d'inhiber la *réaction d'oxydation complète de l'éthylène*, hautement exothermique,

$$CH_2{=}CH_2+3O_2 \rightarrow 2CO_2+2H_2O-1322 \text{ kJ}$$

on réduit la durée de contact entre le mélange gazeux et le catalyseur à 3-4 s, on ajoute les vapeurs de différents accepteurs d'oxygène et on

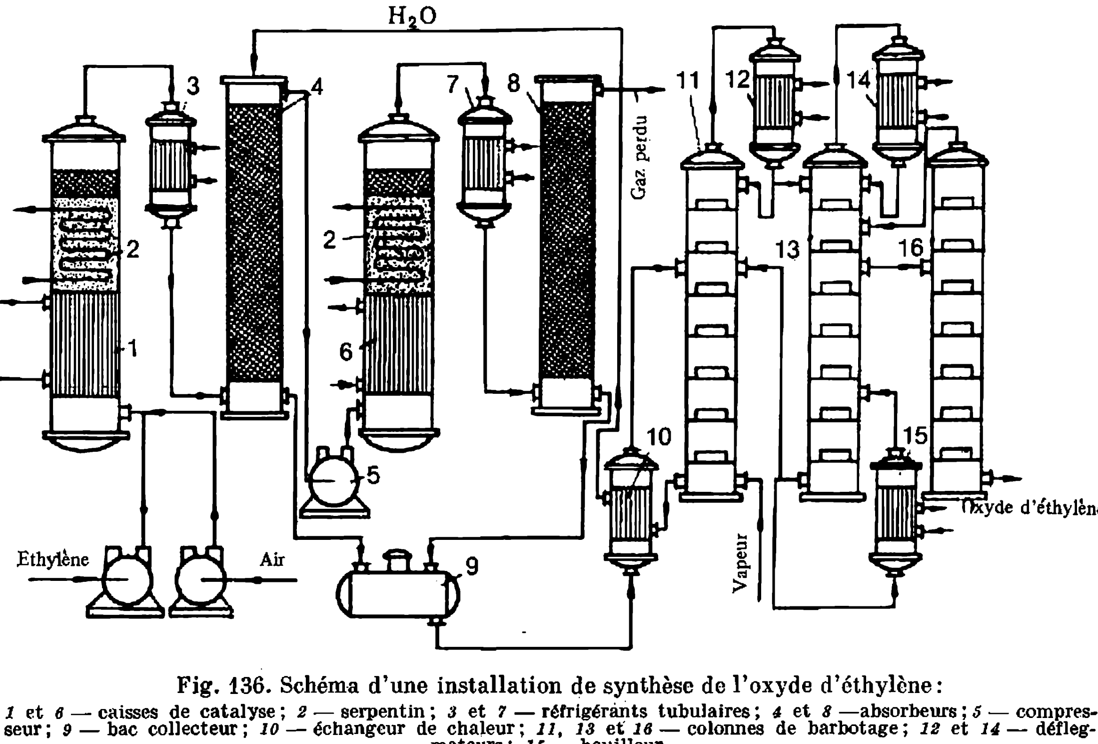


Fig. 136. Schéma d'une installation de synthèse de l'oxyde d'éthylène:

1 et *6* — caisses de catalyse; *2* — serpentin; *3* et *7* — réfrigérants tubulaires; *4* et *8* — absorbeurs; *5* — compresseur; *9* — bac collecteur; *10* — échangeur de chaleur; *11*, *13* et *16* — colonnes de barbotage; *12* et *14* — déflegmateurs; *15* — bouilleur

refroidit très vite le mélange de gaz issus de la réaction. Pour éviter l'explosion du mélange éthanol-air, on utilise un mélange réactionnel où la teneur en éthylène ne dépasse pas 3-4 %.

Le schéma de fabrication de l'oxyde d'éthylène est représenté fig. 136. L'éthylène, soigneusement débarrassé des composés sulfurés et arséniés, de l'acétylène (pour éviter la formation des acétylures d'argent explosifs) et des hydrocarbures paraffiniques, est comprimé dans un compresseur et va, sous une pression de 0,6-0,8 MPa, mélangé d'air, dans l'espace entre les tubages du réacteur *1*. Dans les tubes et au-dessus de la plaque tubulaire, le catalyseur à grains fins est fluidisé sous la pression du mélange de gaz. Le régime thermique (240-260 °C) est maintenu par l'intermédiaire du fluide caloporteur circulant dans l'espace entre les tubages et dans le serpentin *2*. Le mélange gazeux traverse un filtre dans la partie supérieure de l'appareil où le catalyseur entraîné mécaniquement est capté, se refroidit dans le réfrigérant *3* et passe dans l'absorbeur *4* où l'oxyde d'éthylène est extrait par l'eau et collecté dans le réservoir *9*. L'éthylène n'ayant pas réagi et l'air vont dans le deuxième système où l'éthylène est oxydé à 70 %. L'oxyde d'éthylène en solution dans l'eau passe du bac collecteur *9* dans l'échangeur de chaleur *10*, puis dans la colonne de distillation *11* et, par le déflegmateur *12*, dans la colonne de rectification *13*. On prélève l'oxyde d'éthylène pur (à 99,5 %) dans la partie inférieure de la colonne de rectification *16*.

L'oxyde d'éthylène sert essentiellement à produire l'*éthylène-glycol*

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C-CH_2} + H_2O \rightarrow HOCH_2-CH_2OH$$

qu'on utilise pour préparer fibres polyester, éthanolamines, agents tensioactifs et qu'on ajoute aux antigels.

L'*ammonolyse oxydante du propylène* est aujourd'hui le meilleur moyen d'obtenir l'*acrylonitrile* ou *nitrile acrylique*:

$$CH_3CH=CH_2+NH_3+1{,}5O_2 \rightarrow CH_2=CHCN+3H_2O-515\ \text{kJ}$$

On conduit le procédé en phase vapeur à 400-470 °C avec un temps de contact court (2 à 4 s) des réactifs sur un catalyseur mixte ($Bi_2O_3 : MoO_3 = 1 : 1$ par exemple). Le mélange gazeux initial contient 5-8 % de propylène, 5-9 % d'ammoniac et de l'air en excès. Le procédé fournit des coproduits précieux: acide cyanhydrique et nitrile acétique. L'ammoniac qui n'a pas réagi est capté par l'acide sulfurique en formant le sulfate d'ammonium (engrais minéral). Le procédé étant hautement exothermique, il est important d'évacuer la chaleur de la zone de réaction pour maintenir la température optimale de la synthèse (on évacue la chaleur par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur circulant: eau, sels fondus).

Le schéma simplifié de la figure 137 décrit la fabrication de l'acrylonitrile. Le réacteur *1* avec le catalyseur en lit fluidisé est alimenté

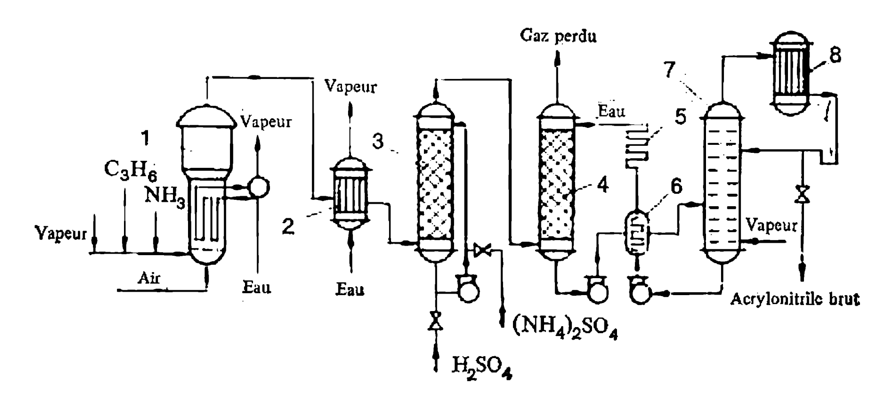


Fig. 137. Schéma simplifié de la synthèse de l'acrylonitrile:
1 — réacteur; *2* — chaudière de récupération; *3* et *4* — absorbeurs; *5* — réfrigérant; *6* — échangeur de chaleur; *7* — chaudière de distillation; *8* — condenseur-déflegmateur

en matière première et en vapeur d'eau. Ensuite, les gaz traversent la chaudière de récupération *2* et, refroidis jusqu'à 80-90 °C, passent dans l'absorbeur *3* destiné à capter l'ammoniac par l'acide sulfurique. Puis ils vont dans l'absorbeur *4* arrosé par l'eau. Ici, se produit l'absorption par l'eau du nitrile acrylique, du nitrile acétique et de l'acide cyanhydrique. Dans la colonne *7*, on soumet cette solution à la distillation afin d'en extraire l'acrylonitrile brut. De cet acrylonitrile brut on isole par rectification l'acide cyanhydrique, alors que les nitriles acrylique et acétique sont séparés par distillation extractive avec de l'eau (le distillat contient l'acrylonitrile et l'acétonitrile). Puis on déshydrate l'acrylonitrile hydraté par distillation azéotrope. La rectification qu'on applique ensuite fournit de l'acrylonitrile pur pour usage industriel (99 %). Il sert à fabriquer divers matériaux polymères: fibre nitron [1], caoutchouc copolymère, plastiques polyacryliques (verre organique).

12.4. Production et transformation de l'acétylène

Industriellement, l'*acétylène* C_2H_2 est préparé à partir du carbure de calcium et du méthane. Le carbure de calcium, produit type des fabrications électrothermiques, se forme par interaction de la chaux anhydre avec le coke dans les fours électriques à 1800-2000 °C:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO + 475 \text{ kJ}$$

Soumis à l'action de l'eau, le carbure de calcium se décompose facilement en acétylène et l'hydroxyde de calcium:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2 - 136 \text{ kJ}$$

[1] Nom commercial de la fibre polyacrylique de fabrication soviétique. (*N.d.R.*)

On effectue cette décomposition dans les générateurs à acétylène par deux techniques différentes, soit en introduisant le carbure dans l'eau, soit en versant de l'eau sur le carbure. Le dernier procédé, plus économique, consiste à disposer du carbure de calcium sur le plateau supérieur du générateur (analogue à un four mécanique à soles), à l'arroser abondamment avec de l'eau et à le déplacer à l'aide de racloirs de haut en bas: au cours de ce traitement le carbure subit une décomposition pratiquement complète. L'acétylène qui en résulte est chargé d'impuretés (PH_3, H_2S et NH_3), dont on le débarrasse en lavant avec les solutions de divers oxydants (hypochlorite de sodium, eau de chlore, acide chromique).

La préparation de l'acétylène à partir du carbure consomme beaucoup d'énergie: il faut 10 à 12 kWh pour obtenir le carbure de calcium fournissant 1 kg d'acétylène.

Un procédé relativement récent est la décomposition thermique des hydrocarbures paraffiniques — du méthane et de ses homologues :

$$2CH_4 \rightleftharpoons CH \equiv CH + 3H_2 + 376 \text{ kJ}$$

$$C_2H_6 \rightleftharpoons CH \equiv CH + 2H_2 + 330 \text{ kJ}$$

Cette méthode utilise le fait que l'acétylène est plus stable thermodynamiquement à hautes températures (~300 °C) que le méthane et les autres homologues.

La décomposition du méthane s'accompagne de formation de radicaux libres qui, en se combinant, forment divers produits (éthane, éthylène, acétylène):

$$\begin{array}{ccccccc} CH_4 & \xrightarrow{-H\cdot} & \cdot CH_3 & \xrightarrow{-H\cdot} & :CH_2 & \xrightarrow{-H\cdot} & \dot{:}CH \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ & & C_2H_6 & & C_2H_4 & & C_2H_2 \end{array}$$

On observe plusieurs réactions parasites, dont la plus indésirable est la décomposition des hydrocarbures en carbone et hydrogène:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 + 88 \text{ kJ}$$

On obtient le rendement maximal en acétylène en inhibant les réactions parasites, lorsque le procédé est conduit à une température égale ou supérieure à 1300 °C, sous une basse pression et avec une vitesse volumique élevée du gaz assurant un petit temps de séjour (0,01 à 0,001 s) des hydrocarbures dans la zone de réaction. On évite la décomposition de l'acétylène grâce au refroidissement brusque du gaz dans l'eau (trempe). Dans l'industrie, la décomposition thermique des hydrocarbures gazeux et liquides (gaz naturel, pétrole) se fait par craquage électrique et par craquage thermooxydant. Le *craquage thermooxydant* ou la *pyrolyse oxydante* se déroule en présence de l'oxygène qui oxyde une partie du méthane. On utilise la chaleur de la réaction d'oxydation pour maintenir la température optimale

du procédé :

$$CH_4+2O_2 \rightleftarrows CO_2+2H_2O-803 \text{ kJ}$$
$$CH_4+0,5O_2 \rightleftarrows CO+2H_2-33 \text{ kJ}$$
$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2+3H_2+376 \text{ kJ}$$

Le procédé est opéré dans le four de craquage thermooxydant (fig. 138). Le méthane et l'oxygène sont portés chacun à 400-600 °C, mélangés dans la chambre *1* dans le rapport de 2,0 : 1,6 et envoyés, avec une grande vitesse, dans la chambre de réaction *2* où l'on maintient une température de 1400-1500 °C. La durée de séjour ne dépasse

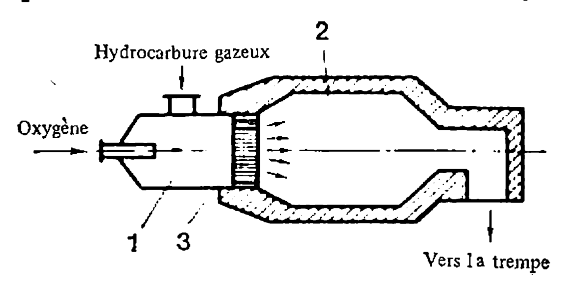


Fig. 138. Four de craquage thermooxydant :
1 — chambre de mélange ; *2* — chambre de réaction ; *3* — brûleur

pas quelques millièmes de seconde. Les produits de réaction renferment, à côté de l'acétylène, hydrogène, carbone et oxyde de carbone : produits utilisables par l'industrie. Ainsi, on obtient, par tonne d'acétylène, une quantité d'hydrogène suffisant pour préparer 3-4 tonnes d'ammoniac. Dans le craquage électrique, on prépare 50 à 100 kg de carbone (noir de carbone) par tonne de C_2H_2.

La transformation chimique de l'acétylène utilise la réaction d'addition sur les liaisons multiples et la réaction de condensation, possible grâce à la mobilité des hydrogènes de l'acétylène. Les principales synthèses à partir de l'acétylène sont celles de l'aldéhyde acétique et de l'acide acétique par hydratation de l'acétylène.

L'*hydratation de l'acétylène* suivant la réaction de Koutchérov se produit avec intervention d'un catalyseur, le sulfate de mercure, en passant par un intermédiaire instable, l'alcool vinylique, qui s'isomérise immédiatement en *aldéhyde acétique* (*acétaldéhyde*) :

$$CH \equiv CH+H_2O \rightarrow CH_2-CHOH \rightarrow CH_3-CHO$$

Le schéma présenté fig. 139 décrit la fabrication de l'acétaldéhyde. L'hydrateur *1*, qui est une colonne à fond conique et à partie supérieure élargie, est en permanence alimenté en acétylène pur comprimé et mélangé à de l'acétylène de recyclage. Le mélange gazeux barbote à travers le liquide de contact qui remplit toute la partie étroite de l'appareil, à une température de 80-100 °C maintenue à l'aide de la vapeur vive. Pendant un passage à travers le réacteur, 50 à 60 % de l'acétylène se transforment en aldéhyde acétique.

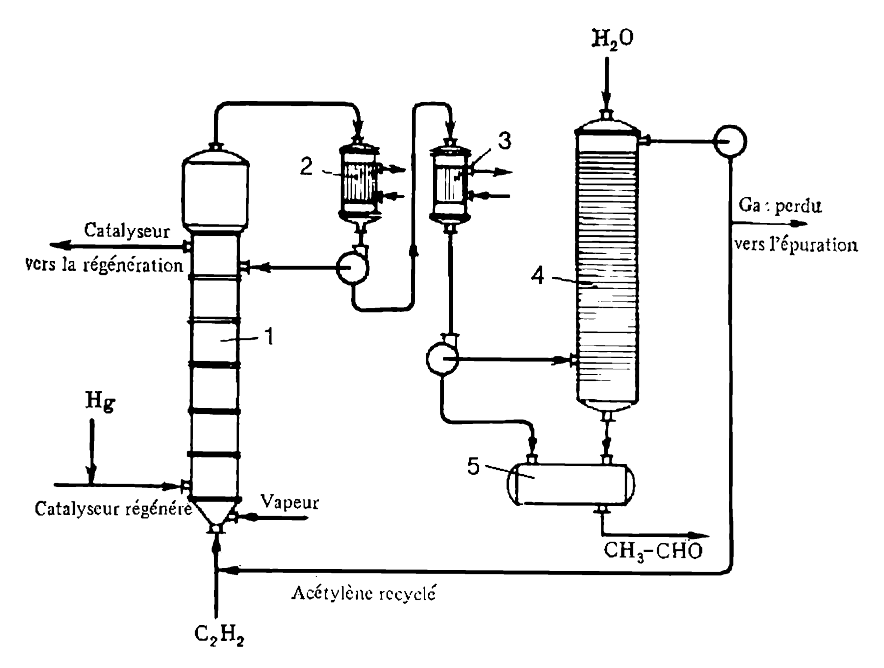


Fig. 139. Préparation de l'acétaldéhyde par hydratation de l'acétylène en phase liquide

Le mélange gaz-vapeur qui contient de l'acétaldéhyde, de l'acétylène et de la vapeur d'eau sort en haut de l'hydrateur et se condense dans le réfrigérant *2*. La vapeur d'eau condensée retourne dans l'hydrateur *1*. La solution aqueuse d'acétaldéhyde traverse le réfrigérant *3* avant de pénétrer dans le collecteur *5*. Les gaz non condensés vont dans l'absorbeur à plateaux *4* arrosé avec de l'eau qui dissout l'acétaldéhyde; cette solution est également dirigée vers le collecteur *5*, l'acétylène étant recyclé. La distillation et la rectification successives fournissent l'acétaldéhyde pur. Le liquide de contact sortant de l'hydrateur est régénéré et renvoyé dans l'appareil.

L'hydratation directe de l'acétylène en présence de catalyseur au mercure présente de graves inconvénients, dont la grande toxicité du mercure et sa consommation élevée: on perd 1,0 kg de mercure par tonne d'acétaldéhyde. Cela contraint les chercheurs à étudier d'autres techniques de préparation de l'acétaldéhyde, sans intervention du mercure: hydratation de l'acétylène sur catalyseur solide (oxydes métalliques, phosphates), oxydation de l'éthylène...

On *transforme l'aldéhyde acétique en acide acétique* par oxydation en phase liquide sous l'effet de l'oxygène de l'air à 60-70 °C en présence de catalyseur : solution d'acétate de manganèse $Mn(OCOCH_3)_2$ dans l'acide acétique. Le produit intermédiaire de l'oxydation est

l'acide peracétique peu stable et aisément décomposable:

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3C(=O)-O-OH$$

L'acide peracétique réagit sur une deuxième molécule d'acétaldéhyde en formant un composé peroxydé qui se dissocie en deux molécules d'*acide acétique*:

$$CH_3C(=O)-O-OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3C(=O)-O-O-CH(OH)-CH_3$$

$$CH_3-C(=O)-O-O-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{\text{catalyseur}} 2CH_3COOH$$

Le réacteur d'oxydation (fig. 140) est une colonne constituée de tronçons en aluminium et munie de serpentins de refroidissement. L'aldéhyde acétique et le catalyseur sont introduits à la partie inférieure de la colonne. L'alimentation en oxygène se fait en plusieurs endroits sur la hauteur de la colonne. Le mélange gaz-vapeur sortant du réacteur est refroidi (il renferme acide acétique, acétaldéhyde qui n'a pas réagi et sous-produits). L'acétaldéhyde retourne dans le réacteur et l'acide acétique brut est distillé. Le rendement en acide acétique s'élève à 90 %.

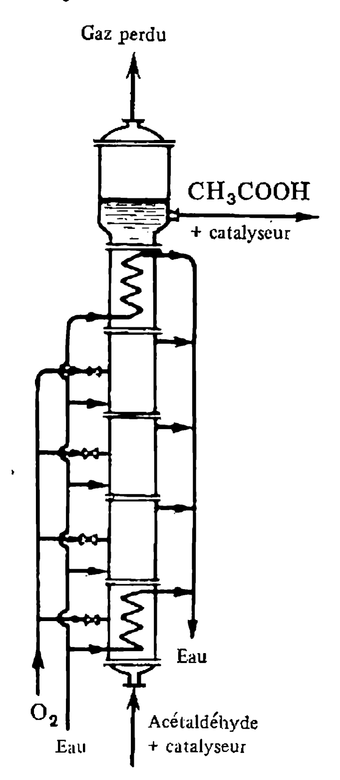


Fig. 140. Schéma d'un réacteur d'oxydation

L'acide acétique est la matière première de la synthèse organique, dont on prépare fibres chimiques et matières plastiques, solvants, vernis, odorants et nombreux autres produits. Les acétates sont utilisés comme mordants ou comme produits pharmaceutiques.

L'*hydrochloruration de l'acétylène* — fixation du chlorure d'hydrogène sur la triple liaison en phase liquide ou gazeuse — sert à préparer le *chlorure de vinyle*:

$$CH\equiv CH + HCl \rightarrow CH_2=CHCl - 184 \text{ kJ}$$

L'hydrochloruration en phase gazeuse est opérée sur catalyseur (charbon actif imprégné de sublimé corrosif) à 150-200 °C (fig. 141). L'acétylène séché dans la colonne *1* est mélangé à de l'hydrogène chloré sec dans le mélangeur *2*, le mélange étant envoyé dans la caisse de catalyse tubulaire *3*. Les tubes de l'appareil sont remplis de

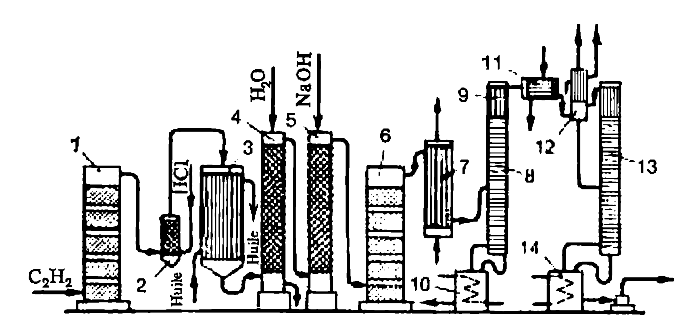


Fig. 141. Préparation du chlorure de vinyle par hydrochloruration de l'acétylène:

1 et *6* — colonnes de séchage; *2* — mélangeur; *3* — réacteur; *4* et *5* — scrubbers; *7* et *11* — condenseurs; *8* — colonne de rectification; *9* — déflegmateur; *10* et *14* — cuves; *12* — condenseur terminal; *13* — colonne de distillation d'acétylène

catalyseur. Le fluide caloporteur circulant dans l'espace entre les tubes y maintient la température requise. Le mélange gaz-vapeur sortant du réacteur *3* est lavé pour en éliminer le chlorure d'hydrogène: à l'eau dans le scrubber *4* et avec une solution à 10 % de NaOH dans le scrubber *5*. Puis, le chlorure de vinyle brut est séché dans la colonne *6* remplie d'alcali solide, refroidi et envoyé vers l'installation de rectification d'un type compliqué.

Le chlorure de vinyle est transformé en polymères: plastiques de polyvinylchlorure, fibres synthétiques, caoutchoucs et vernis.

Etant donné que l'acétylène et les produits de sa transformation trouvent une large gamme d'applications dans l'industrie chimique et dans d'autres secteurs industriels, leur production connaît une croissance constante dans le monde entier. Ainsi, en 1980 les pays les plus développés ont produit les quantités suivantes de l'acétylène, de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique et du chlorure de vinyle (*Tableau 17*).

Tableau 17

Production de l'acétylène et des produits de sa transformation

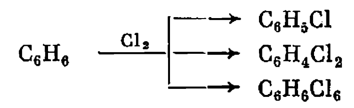
Pays	Production en milliers de tonnes			
	Acétylène	Acétaldéhyde	Acide acétique	Chlorure de vinyle
U.R.S.S.	313,0		239,0	
Etats-Unis	193,8		1350,2	2932,9
R.F.A.	188,0	330,0	287,0	1022,0
Italie	92,1	127,8	195,6	533,4
Roumanie	47,3	44,9	23,0	191,1
Japon	33,2	583,3	497,1	

12.5. Transformation chimique des hydrocarbures aromatiques

La transformation chimique des hydrocarbures aromatiques a pour base les réactions de substitution des atomes d'hydrogène conduisant aux dérivés chlorés, nitrés, sulfonés et autres, les réactions affectant les groupes substitués (réduction des composés nitrés en amines, remplacement du groupe sulfonique par l'hydroxyle), les réactions d'oxydation, d'hydrogénation, d'alkylation, de condensation.

La *chloration du benzène* fournit le benzène monochloré ou autres dérivés chlorés suivant les conditions opératoires.

Ainsi, le *benzène monochloré* (*monochlorobenzène*) est obtenu à 40-60 °C sur catalyseur au fer, lorsque le benzène et le chlore sont pris dans le rapport molaire de 1 : 0,6. Si ce rapport est moins élevé et que le catalyseur employé soit $AlCl_3$, on obtient principalement de l'*o*-dichlorobenzène (utilisé pour la synthèse de colorants et de pesticides). A la même température (40-60 °C), l'irradiation ultraviolette conduit à l'*hexachlorocyclohexane*



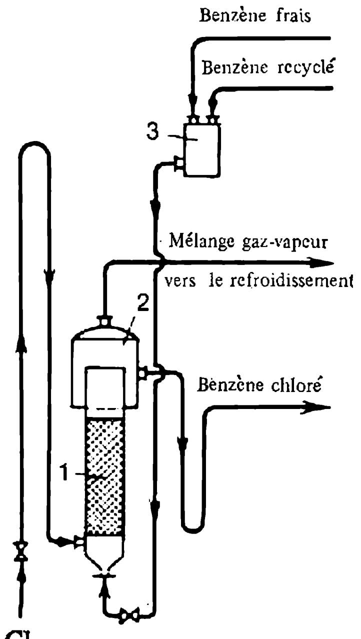


Fig. 142. Appareil pour la chloration du benzène avec ébullition de la masse réactionnelle:
1 — zone de réaction du chloreur;
2 — zone de séparation du chloreur;
3 — réservoir de benzène

On trouvera fig. 142 le schéma de fabrication du chlorobenzène où la chaleur de la réaction exothermique est évacuée par évaporation du benzène en excès.

On conduit la chloration dans un appareil cylindrique en acier revêtu de briques antiacides et garni d'anneaux céramiques et en fer. Le mélange de benzène frais et recyclé, déshydraté par distillation azéotrope, et le chlore électrolytique sec sont introduits en permanence dans le chloreur *1*. Le chlorure de fer issu de la corrosion des anneaux de fer du garnissage catalyse la chloration. La température de la réaction maintenue à un niveau de 76-85 °C assure l'évaporation du benzène excédentaire. La séparation de la masse réactionnelle se produit dans la partie supérieure de l'appareil *2*. On aboutit au benzène chloré pur par lavage successif du chloro-

benzène brut à l'eau et à la solution sodée, suivi de fractionnement.

Le chlorobenzène est utilisé comme solvant et en qualité de matière première pour fabriquer phénol, colorants, insecticides.

L'*alkylation du benzène* — substitution du groupe alkyle aux atomes d'hydrogène — est opérée par intervention de différents agents d'alkylation : oléfines, alcools, halogénures d'alkyle, avec $AlCl_3$, H_3PO_4, H_2SO_4, BF_3 comme catalyseurs.

On prépare l'*éthylbenzène* en faisant barboter l'éthylène à travers une couche de benzène à 90-100 °C, sous une pression élevée, le catalyseur utilisé étant le chlorure d'aluminium anhydre mélangé avec une faible quantité de chlorure d'hydrogène activant le catalyseur :

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2{-}CH_3 - 104 \text{ kJ}$$

L'action catalytique du chlorure d'aluminium consiste à former, en présence de HCl, un complexe activé instable avec le benzène et l'oléfine (éthylène, propylène) qui se décompose en donnant le benzène alkylé. Pour assurer la présence du chlorure d'hydrogène, on ajoute un peu d'eau ou de chlorure d'éthyle :

$$CH_2{=}CH_2 + HCl + AlCl_3 \rightarrow [C_2H_5]^+[AlCl_4]^-$$

$$[C_2H_5]^+[AlCl_4]^- + C_6H_6 \rightarrow [C_6H_6C_2H_5]^+[AlCl_4]^-$$

$$[C_6H_6C_2H_5]^+[AlCl_4]^- \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + HCl + AlCl_3$$

De l'éthylbenzène on prépare par déshydrogénation catalytique le *styrène*, monomère de valeur, dont on fabrique caoutchoucs et matières plastiques. La réaction de déshydrogénation catalytique absorbe de la chaleur :

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2 + \Delta H$$

On emploie des catalyseurs composés renfermant, en différentes proportions, oxydes de chrome, de zinc, constituants alcalins, etc.

On opère la déshydrogénation dans un réacteur adiabatique à lit fixe de catalyseur granulé. On y introduit de la vapeur surchauffée pour déplacer l'équilibre du côté de la formation du styrène. La vapeur introduite remplit aussi la fonction de fluide caloporteur pour compenser l'effet endothermique de la réaction.

On a représenté fig. 143 le schéma de fabrication du styrène. L'éthylbenzène mélangé à de la vapeur venant de la chaudière de récupération *1* passe successivement dans l'évaporateur *2*, le surchauffeur *3* et le réacteur *4* alimenté de vapeur surchauffée (700-750 °C) provenant du four *9*. Le mélange gazeux entre en contact avec le catalyseur granulé disposé sur une grille en alliage réfractaire,

la température opératoire étant égale à 600-630 °C. Le mélange sortant du réacteur (sa température est alors de 565-580 °C) renferme styrène, éthylbenzène et produits des réactions parasites. On l'envoie dans le surchauffeur *3*, l'évaporateur *2* et la chaudière de récupération *1* afin d'utiliser sa chaleur pour réchauffer le mélange gaz-vapeur en amont du réacteur et pour obtenir de la vapeur dans la chaudière de récupération. Ensuite, le mélange gaz-vapeur se refroidit dans le réfrigérant *5* où la vapeur d'eau se condense. Les vapeurs de styrène et d'éthylbenzène sont condensées dans le refroi-

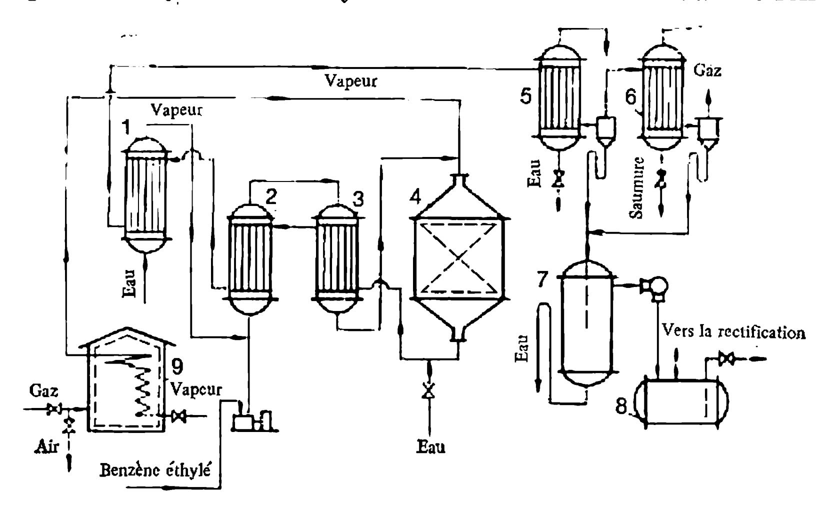


Fig. 143. Schéma d'une installation de synthèse du styrène

disseur de saumure *6*. Le séparateur *7* sert à séparer la fraction organique qui va dans le bac collecteur *8*. Le styrène est isolé de la phase organique par rectification sous vide en présence d'hydroquinone, inhibiteur de polymérisation.

L'*isopropylbenzène* (*cumène*) se prépare par alkylation en phase liquide du benzène par le propylène sur le chlorure d'aluminium activé par HCl, à une température voisine de 100 °C et sous une pression de 0,1 à 0,5 MPa :

$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2 - 104 \text{ kJ}$$

Un autre procédé consiste à alkyler le benzène en excès par le propylène (5 : 1) en phase vapeur à 250-300 °C et sous 3,45 MPa. Le catalyseur est alors de l'acide phosphorique sur support. Le cumène est essentiellement utilisé comme matière première pour préparer, dans un même procédé, le phénol et l'acétone et pour fabriquer le styrène α-méthylé.

La *fabrication simultanée du phénol et de l'acétone* est effectuée par oxydation du cumène suivie de décomposition de l'hydroperoxy-

de de cumène par l'acide sulfurique suivant les équations

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}H+O_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OOH$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OOH \xrightarrow{H^+} C_6H_5OH+(CH_3)_2CO$$

On trouvera le schéma de fabrication fig. 144. L'air réchauffé et épuré est introduit, sous une pression de 0,4 MPa, dans la partie inférieure de la colonne d'oxydation à plateaux *1*. L'isopropylbenzène

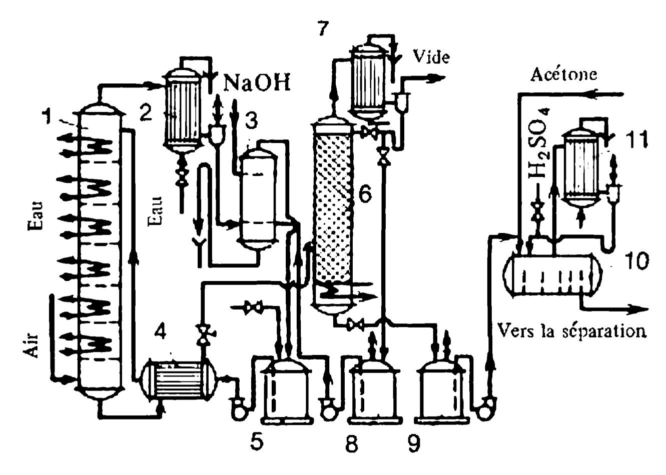


Fig. 144. Schéma d'une installation de synthèse du phénol et de l'acétone: *1* — réacteur d'oxydation; *2* — réfrigérant; *3* — séparateur-laveur; *4* — échangeur de chaleur; *5*, *8* et *9* — bacs collecteurs; *6* — colonne de rectification; *7* — condenseur-déflegmateur; *10* — réacteur de décomposition; *11* — condenseur (à reflux)

frais et recyclé, réchauffé dans l'échangeur de chaleur *4*, arrive sur le plateau supérieur de la colonne depuis le bac collecteur *5*. L'air barbotant entraîne les vapeurs d'isopropylbenzène et d'eau vers le réfrigérant *2* où les vapeurs se condensent. Le condensat est lavé avec une solution alcaline dans le séparateur *3*. La couche d'hydrocarbure séparée, additionnée d'une nouvelle dose d'isopropylbenzène, retourne dans le procédé. L'hydroperoxyde de cumène (d'une concentration voisine de 30 %) va dans la colonne de rectification *6* reliée au condenseur-déflegmateur *7*. L'isopropylbenzène séparé au cours de la rectification est de nouveau lavé à alcali et recyclé. Le résidu de rectification renferme 70 à 75 % d'hydroperoxyde de cumène. Après une autre rectification sous vide (non représentée fig. 144), sa concentration devient égale à 88-93 %. Depuis le bac

collecteur *9* l'hydroperoxyde de cumène concentré va dans le réacteur sectionné *10*. On y effectue la décomposition par l'acide sulfurique en présence d'un excès d'acétone de façon à avoir une teneur en acide inférieure à 0,05-0,1 %. L'acétone qui se vaporise aisément est condensée dans l'évaporateur-condenseur *11* (à reflux) et retourne dans le réacteur de décomposition *10*.

On neutralise les produits de la décomposition à l'aide d'une solution alcaline et on les envoie dans les colonnes de rectification fonctionnant en continu pour effectuer la séparation. Après séparation, on obtient acétone, phénol et, comme sous-produits, α-méthylstyrène et acétophénone. Le *styrène α-méthylé* $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ est utilisé comme monomère pour fabriquer un caoutchouc par copolymérisation avec le butadiène. Le phénol sert à préparer matières plastiques, colorants, médicaments.

L'*oxydation des hydrocarbures aromatiques* conduit aux acides carboxyliques, dont l'*acide téréphtalique* $COOH—C_6H_4—COOH$. Cet acide et le produit de son estérification, le *diméthyltéréphtalate*, servent de monomères dans la fabrication de la fibre synthétique lavsan (dacron, térylène). Le diméthyltéréphtalate est préparé en quatre étapes.

1° Oxydation du *p*-xylène en acide *p*-toluique:

$$p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{+1,5O_2} p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases} \quad -1365\ \text{kJ}$$

2° Estérification par le méthanol en *p*-toluyate de méthyle:

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases} + CH_3OH \rightleftarrows p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O - 29\ \text{kJ}$$

3° Oxydation en monométhyltéréphtalate:

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\CH_3\end{cases} \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases} \quad -674\ \text{kJ}$$

4° Estérification par le méthanol en diméthyltéréphtalate:

$$p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases} + CH_3OH \rightleftarrows p\text{-}C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases} + H_2O - 29\ \text{kJ}$$

On conduit l'oxydation par l'air ou par l'oxygène à 140-180 °C et sous 0,6-1,0 MPa avec comme catalyseur un sel d'un métal à degré d'oxydation variable (le naphténate de cobalt par exemple) à une concentration de 0,05 à 0,2 %.

La figure 145 montre le schéma de fabrication du diméthyltéréphtalate. La colonne d'oxydation *1* est alimentée en *p*-xylène, *p*-toluyate de méthyle recyclé (1 : 2) et air épuré. De la partie inférieure de la colonne le mélange réactionnel pénètre dans le bac

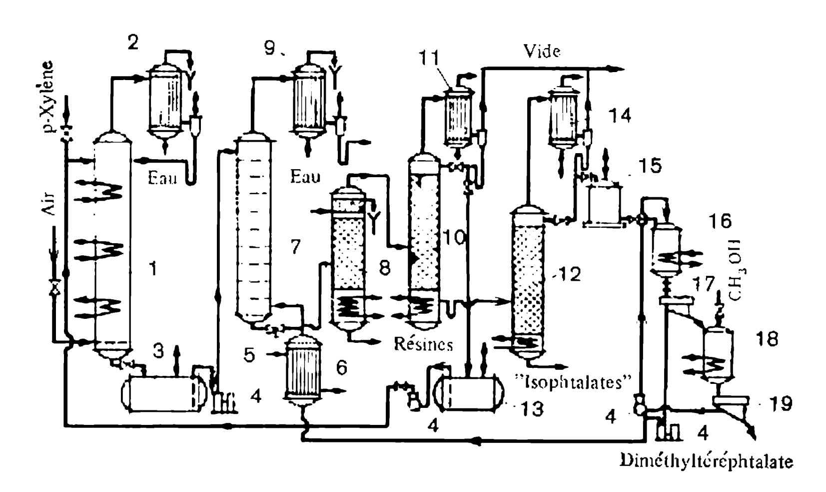


Fig. 145. Schéma d'une installation de synthèse du diméthyltéréphtalate:
1 — colonne d'oxydation; *2* — réfrigérant; *3*, *13* et *15* — bacs collecteurs; *4* — pompes; *5* — robinet détendeur; *6* — évaporateur-surchauffeur; *7* — réacteur d'estérification; *8* — évaporateur; *9* — condenseur; *10* et *12* — colonnes de rectification; *11* et *14* — condenseurs-déflegmateurs; *16* et *18* — autoclaves; *17* et *19* — centrifugeuses

collecteur *3*, puis il est envoyé par la pompe de haute pression *4* dans l'appareil d'estérification *7* muni de plateaux à calotte où les vapeurs d'alcool méthylique, surchauffées dans l'évaporateur-surchauffeur *6*, se déplacent en sens inverse. L'estérification se déroule à près de 250 °C et sous 2,5 MPa.

Les vapeurs de méthanol et d'eau se condensent dans l'appareil *9*, d'où l'alcool va à la régénération. Le mélange d'esters qui se forme passe dans l'évaporateur *8* pour la séparation des impuretés résineuses, puis dans le rectificateur *10*. Le *p*-toluylate de méthyle (coupe légère) se condense dans le condenseur-déflegmateur *11*, s'accumule dans le bac collecteur *13* et retourne dans la colonne d'oxydation. Le résidu passe dans la colonne de rectification *12* (à vide et remplie de garnissage) où le diméthyltéréphtalate est séparé par distillation des impuretés, puis condensé dans l'appareil *14* et collecté dans le réservoir *15*. Pour obtenir un diméthyltéréphtalate très pur (à 99,9 %), on pratique une épuration supplémentaire: le pro-

duit est dissous dans le méthanol à 100 °C (dans les autoclaves *16* et *18*), filtré, lavé et essoré dans les centrifugeuses *17* et *19*. Le rendement en diméthyltéréphtalate s'élève à 75-80 %.

12.6. Problème de la mise en valeur du chlorure d'hydrogène se formant dans les procédés de chloration des hydrocarbures

Le chlorure d'hydrogène est le sous-produit de la chloration des hydrocarbures paraffiniques et aromatiques d'origine pétrolière: procédé très fréquemment utilisé dans la synthèse organique industrielle. Sa mise en valeur représente un problème actuel lié à la réduction des prix des produits de chloration, à l'amélioration des conditions sanitaires, à la lutte contre la corrosion des métaux.

Une partie du chlorure d'hydrogène est utilisée pour fabriquer de l'acide chlorhydrique (absorption de HCl par l'eau en contre-courant). Mais, ordinairement, les besoins locaux en acide chlorhydrique sont de loin inférieurs à sa quantité qui peut être produite à partir de l'hydrogène chloré. Son transport à longue distance présente des difficultés, vu sa corrosivité élevée.

Une voie prometteuse pour mettre en valeur HCl est l'emploi de la chloration oxydative. L'industrie moderne utilise cette technique pour synthétiser le chlorure de vinyle à partir de l'éthylène: dans le réacteur de chloration oxydative l'éthylène se transforme en dichloro-1,2 éthane dont la décomposition catalytique donne le chlorure de vinyle; l'hydrogène chloré qui se forme au cours de cette transformation est recyclé:

$$2CH_2{=}CH_2+4HCl+O_2 \rightarrow 2CH_2Cl-CH_2Cl+2H_2O-238\ kJ$$

$$CH_2Cl-CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$$

Le procédé se déroule à 260-300 °C en présence de catalyseur (chlorure cuivrique sur support inerte). Le dichloréthane est pyrolysé à 500 °C sur catalyseur poreux (ponce).

Le schéma simplifié de la synthèse du chlorure de vinyle à partir de l'éthylène est donné fig. 146. Dans le mélangeur *1*, l'éthylène, le gaz recyclé et l'hydrogène chloré sont mélangés à de l'oxygène avant de pénétrer dans le réacteur *2* à catalyseur fluidisé. Le dichloréthane formé (à l'état de gaz) ainsi que l'éthylène, l'oxygène et HCl qui n'ont pas réagi sont refroidis dans le réfrigérant à mélange direct *3* par l'eau et le dichloréthane venant du réfrigérant *4*. Ensuite le mélange gaz-vapeur traverse le scrubber à alcali chaud *5* (séparation de HCl et CO_2), se refroidit dans le réfrigérant et passe dans le séparateur de gaz *6*. Le mélange éthylène-oxygène qui y est séparé retourne dans le réacteur (c'est le gaz de recyclage). Dans le séparateur *7*, le dichloréthane est séparé de l'eau avant de pénétrer dans la colonne de séchage *8* où il est définitivement déshydraté par distillation azéotrope. Après la colonne de rectification *9*, le dichlor-

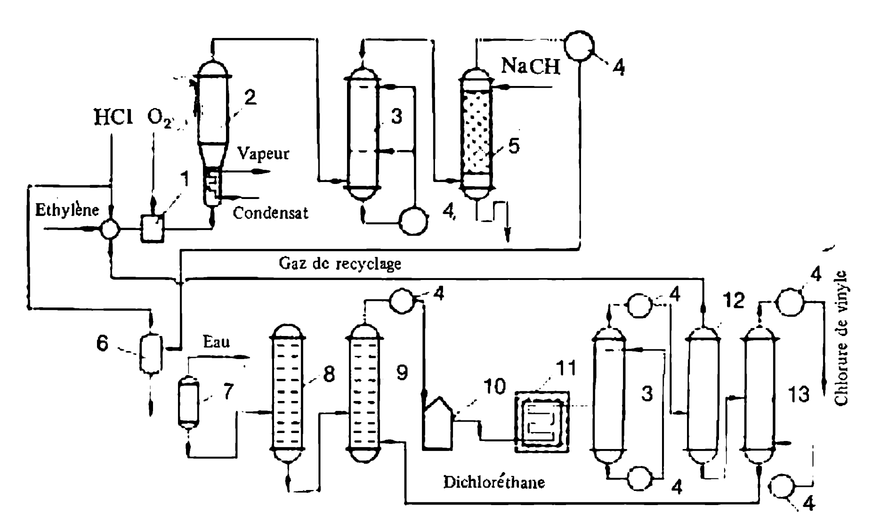


Fig. 146. Schéma simplifié de la synthèse du chlorure de vinyle à partir de l'éthylène:

1 — mélangeur; *2* — réacteur d'oxychloruration; *3* — réfrigérant à mélange direct; *4* — réfrigérant; *5* — scrubber; *6* — séparateur de gaz; *7* — séparateur; *8* — colonnes de séchage; *9*, *12* et *13* — colonnes de rectification; *10* — collecteur de dichloréthane; *11* — four tubulaire

éthane se retrouve dans le collecteur *10*. La pyrolyse du dichloréthane aboutissant au chlorure de vinyle est opérée dans le four tubulaire *11*. Le mélange réactionnel sortant du four traverse le réfrigérant à mélange direct *3* où il est refroidi par le dichloréthane froid qui y circule, puis, en passant par le réfrigérant *4*, pénètre dans la colonne de rectification *12* (séparation de HCl qui est recyclé) et dans la colonne de rectification *13* où l'on sépare le chlorure de vinyle et le dichloréthane n'ayant pas réagi. Ce dernier retourne dans la colonne de rectification *9* et le chlorure de vinyle passe à la polymérisation.

Du point de vue de la valorisation, il est très intéressant de combiner plusieurs fabrications partant des gaz de raffinage du pétrole, telle la transformation combinée de l'éthylène et de l'acétylène en chlorure de vinyle: l'hydrogène chloré résultant de l'obtention du chlorure de vinyle à partir de l'éthylène est utilisé pour l'hydrochloruration de l'acétylène:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow{\text{pyrolyse}} CH_2{=}CHCl + HCl$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CHCl$$

Une méthode économique de la mise en valeur de l'hydrogène chloré consiste à associer la chloration du méthane à la chloration

oxydative, pour obtenir des dérivés chlorés du méthane:

$$CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$$
$$CH_4 + 4HCl + O_2 \rightarrow CCl_4 + 2H_2O$$

Dans ce procédé, on obtient, en plus du tétrachlorure de carbone, du chlorure de méthylène et du chloroforme. Le *tétrachlorure de carbone* CCl_4 est appliqué comme solvant, comme fumigant en agriculture, pour éteindre les incendies, etc. Le *chloroforme* $CHCl_3$ est un intermédiaire de valeur utilisé dans la synthèse des fréons, des fluoroplastes (du monomère tétrafluoro-éthylène), et ainsi de suite.

La chloration oxydative fournit aussi le chlorobenzène à partir du mélange gaz-vapeur constitué de benzène, hydrogène chloré et air (oxygène). Le procédé est conduit à 230 °C sur catalyseur mixte (Al_2O_3-$CuCl_2$-$FeCl_3$):

$$C_6H_6 + HCl + 0{,}5O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

On peut aussi oxyder l'hydrogène chloré en chlore par voie électrochimique.

On a proposé un catalyseur à base de chrome-césium et le procédé de son utilisation pour oxyder le chlorure d'hydrogène en chlore, ce qui doit permettre de récupérer le chlore des gaz de rebut issus de la chloration des composés organiques.

CHAPITRE 13

COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES

Les *composés macromoléculaires* (*polymères*), dont cellulose, caoutchoucs, matières plastiques, fibres chimiques, vernis, colles, films..., permettent de créer divers matériaux et objets.

Le fait que l'industrie moderne emploie largement les polymères est dû à ce qu'ils associent heureusement leurs caractéristiques d'utilisation (bonne résistance mécanique, faible densité, stabilité vis-à-vis des milieux corrosifs, élasticité, résistance à l'usure) à une bonne maniabilité, ainsi qu'à l'accessibilité et la diversité des matières premières. Le progrès technique dans les divers secteurs de l'industrie moderne: constructions mécaniques, construction aéronautique et constructions navales, radioélectronique, industrie de construction des fusées et industrie de l'énergie atomique, exploration de l'espace et ainsi de suite, serait irréalisable sans ces matériaux. La résolution de beaucoup de problèmes économiques actuels: amélioration de la qualité, élévation de la fiabilité et accroissement de la durabilité des produits fabriqués, lutte contre la corrosion des métaux, économie des métaux, accroissement de la production agricole, etc., est intimement liée à l'emploi des composés macromolécu-

Tableau 18

Production des composés macromoléculaires les plus importants dans quelques pays

Pays	Production en millions de tonnes								
	Cellulose			Fibres chimiques			Plastiques		
	1978	1979	1980	1978	1979	1980	1978	1979	1980
U.R.S.S.	7,600	7,448	7,702	1,100	1,100	1,200	4,947	4,932	5,116
R.D.A.	0,762			0,260	0,266	0,271			
Etats-Unis	17,632	18,989		3,981	2,342	2,271	33,136	38,868	
Angleterre	2,472	2,344	2,106	0,445	0,376	0,449	3,613	3,970	3,472
R.F.A.	6,706	7,240	6,738	0,482	0,507	0,496	9,670	10,419	9,567
Espagne	1,086	1,250	1,159	0,238	0,258	0,184	2,415	2,808	2,580

laires. Les besoins croissants en polymères engendrent des techniques nouvelles de leur préparation et transformation.

La technique des composés macromoléculaires, dont le développement accéléré date d'une trentaine d'années, a atteint, pendant cette période relativement courte, un haut degré de la perfection. La production des différents matériaux polymères, toujours croissante, atteint des millions de tonnes par an (*Tableau 18*).

13.1. Généralités sur les composés macromoléculaires et les procédés de leur fabrication

Les polymères sont constitués par des molécules d'une taille immense (macromolécules) qui comportent des centaines et des milliers d'atomes liés entre eux. Leur masse moléculaire se mesure par plusieurs dizaines et centaines de milliers, voire des millions d'unités. Les macromolécules se composent de nombreux groupements d'atomes de même type dits *motifs* ou *chaînons élémentaires*. Le nombre de motifs formant une macromolécule est ce qu'on appelle *degré de polymérisation n*.

A la différence des corps à bas poids moléculaire, les polymères ne sont pas des substances individuelles présentant des constantes physiques bien définies, notamment, une masse moléculaire déterminée. Il s'agit d'un mélange de macromolécules d'une même structure et d'une masse moléculaire voisine, mais non identique. Un tel mélange ne peut être séparé en corps individuels. La masse moléculaire d'un polymère M_r est une moyenne statistique. Elle est égale au produit de la masse moléculaire du chaînon élémentaire m par le degré de polymérisation n:

$$M_r = mn \qquad (13.1)$$

Lorsque la masse moléculaire augmente, la solubilité du polymère décroît, sa température de ramollissement et de fusion devient plus élevée, ainsi que sa résistance. Cette dernière est également liée à l'aptitude du polymère à la cristallisation (sa cristallinité). On entend par *cristallinité* la disposition parallèle, ordonnée des chaînes qui forment des portions cristallines. Dans une macromolécule, ces zones cristallines alternent avec des portions amorphes où les chaînes ont une disposition désordonnée. Le rapport de la partie cristalline à la partie amorphe est dit *degré de cristallinité*. On l'exprime en pour cent. La résistance et la dureté du polymère augmentent avec l'élévation du degré de cristallinité.

Une caractéristique importante des composés macromoléculaires est leur comportement à température élevée. Suivant la température, les composés macromoléculaires amorphes peuvent présenter trois états: état vitreux (analogue au verre solide), état de haute élasticité et état viscofluide (plastique). Quand la température varie,

il peut y avoir passage d'un état à l'autre:

$$\text{état vitreux} \underset{\leftarrow t_v \leftarrow}{\overset{\rightarrow t_r \rightarrow}{\rightleftarrows}} \text{haute élasticité} \underset{\text{refroidissement}}{\overset{\text{chauffage}}{\rightleftarrows}} t_c \rightleftarrows \text{état viscofluide}$$

où t_r, t_v et t_c sont respectivement les températures de ramollissement, de transition vitreuse et de coulée.

Le changement d'état exerce un effet direct sur les propriétés mécaniques des polymères. Son rôle est grand lors du traitement et de l'utilisation de ces matériaux. D'après leur comportement envers le chauffage tous les polymères sont classés en thermoplastiques et thermoréactifs. Les *polymères thermoplastiques* peuvent se ramollir plusieurs fois quand on les chauffe et redevenir solides en se refroidissant. Les *polymères thermoréactifs* fondent à température élevée, mais ensuite les macromolécules se lient entre elles par des ponts transversaux. Le polymère qui se forme alors se solidifie, devient infusible et insoluble.

Les propriétés physico-mécaniques des polymères thermoplastiques et thermoréactifs (température de ramollissement, résistance mécanique, ténacité au choc, rigidité) sont directement fonction de la masse moléculaire, ainsi que de leur structure chimique, du type des liaisons, de la forme géométrique des macromolécules, de la structure spatiale (tridimensionnelle).

Les polymères se caractérisent par la présence de liaisons covalentes qui réunissent les chaînons élémentaires en macromolécule (interaction intramoléculaire) et de liaisons non valentielles qui conditionnent l'interaction intermoléculaire. Les liaisons hydrogène dans les polyamides qui déterminent les hautes températures de fusion de ces polymères, sont un exemple de l'interaction intermoléculaire.

Il existe plusieurs critères de *classement des composés macromoléculaires*: origine, composition chimique de la chaîne principale, structure des macromolécules, procédé de préparation, etc. Du point de vue de l'origine, on distingue entre les polymères naturels, artificiels et synthétiques. Les *polymères artificiels* résultent du traitement chimique des polymères naturels. Les *synthétiques* sont préparés par synthèse à partir de corps à bas poids moléculaire (monomères). Si l'on considère la composition chimique de la chaîne principale, on a trois groupes: polymères à chaîne carbonée, polymères à chaîne hétérogène et polymères organominéraux.

La chaîne principale des *polymères à chaîne carbonée* est constituée par les carbones

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Ces carbones portent des atomes d'hydrogène ou d'halogènes, des

groupes alkyle, hydroxyle, etc. Dans cette catégorie, on trouve le polyéthylène $[-CH_2-CH_2-]_n$, le polytétrafluoréthylène (fluoroplaste ou téflon) $[-CF_2-CF_2-]_n$, le caoutchouc butadiène-styrène

$$\left[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Les *polymères à chaîne hétérogène* portent dans leur chaîne principale des atomes de carbone alternant avec des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, etc. Tels sont le kapron $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$ et le lavsan (térylène, dacron) $[-OCO-C_6H_4-COOCH_2-CH_2-]_n$.

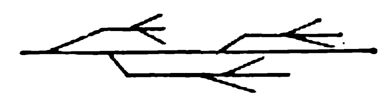


Fig. 147. Structure ramifiée des polymères

Les *polymères organominéraux* ne comportent pas de carbone dans leur chaîne principale, mais les branches latérales R sont constituées de groupes carbonés. C'est le cas des polymères de silicone

$$\left[\begin{array}{c} R \quad\quad R \quad\quad R \\ | \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ -Si-O-Si-O-Si-O- \\ | \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ R \quad\quad R \quad\quad R \end{array}\right]_n$$

Ces polymères possèdent une stabilité thermique plus élevée que ceux à chaîne carbonée ou hétérogène.

La structure des macromolécules fait distinguer entre les polymères linéaires, ramifiés et tridimensionnels.

Les *macromolécules linéaires* possèdent une chaîne non ramifiée (filiforme), le rapport de la longueur à la dimension transversale valant à peu près 1000 : 1. Chaque chaînon élémentaire A d'une telle molécule n'est lié qu'à deux autres chaînons, la chaîne ayant la forme —A—A—A—... Ces molécules peuvent se courber et même se rouler en spirale sans perdre pour autant leur linéarité.

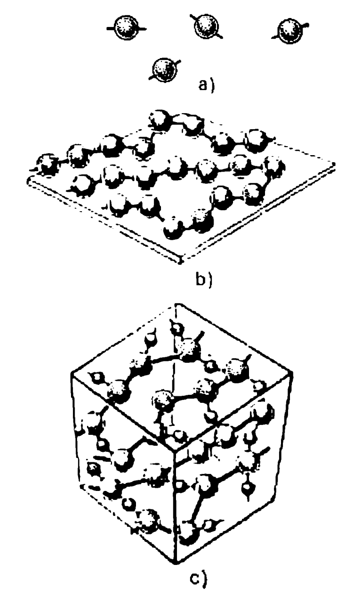


Fig. 148. Liaisons entre monomères dans la molécule polymère :

a — monomères ; *b* — polymère à structure linéaire ; *c* — polymère à structure tridimensionnelle

Les polymères composés de molécules linéaires et présentant des valeurs moyennes de *n* sont, en règle générale, élastiques, facilement fusibles, solubles dans les solvants organiques. La structure linéaire est caractéristique des macromolécules de polyéthylène et de quelques autres résines de polymérisation thermoplastiques.

Les *macromolécules ramifiées* possèdent une courte chaîne principale portant des branches courtes (fig. 147). Le chaînon élémentaire d'une telle molécule peut être lié à deux, trois ou quatre chaînons voisins. Les polymères constitués de ces molécules sont ordinairement moins élastiques. Ils se ramollissent à température élevée, mais sont difficiles à fondre et gonflent dans les solvants. L'amidon appartient à cette catégorie des polymères.

Les *macromolécules tridimensionnelles* (fig. 148) résultent de la réticulation des chaînes linéaires et ramifiées par des liaisons chimiques transversales. Suivant leur degré de ramification elles sont solides ou caoutchoutées. Elles ne fondent pas à température élevée, mais peuvent se détruire. Elles ne se dissolvent dans aucun solvant, ne pouvant que gonfler un peu en certains cas. Comme exemples, on peut citer les résines phénol-formol à l'étape finale de la résinification et quelques autres résines de polycondensation.

En ce qui concerne la technique de préparation, on distingue les polymères de polymérisation et les polymères de polycondensation. On appelle *polymérisation* la réaction au cours de laquelle les monomères à liaisons multiples ou à cycles contraints se réunissent en macromolécule de polymère. La polymérisation se produit soit par rupture des liaisons multiples (réaction a), soit par ouverture de cycle (réaction b), sans libérer aucun corps à bas poids moléculaire. Les macromolécules qui se forment ont la composition élémentaire du monomère de départ:

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\right]_n \qquad (a)$$

où $R{=}CH_3$, $-Cl$, $-OH$, $-CN$, etc.

$$nR-CH-CH_2 \text{ (pont } -O- \text{ entre CH et } CH_2) \rightarrow \left[-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-\right]_n \qquad (b)$$

Le schéma général de la polymérisation est:

$$nA \rightarrow [-A-]_n$$

où $[-A-]$ est un chaînon élémentaire;
n le degré de polymérisation.

Le mécanisme de la polymérisation est celui d'une réaction en chaîne ou d'une réaction d'addition. La polymérisation en chaîne comporte trois réactions élémentaires — initiation (formation d'un centre actif), propagation et rupture de chaîne:

$$M_1 \xrightarrow{\text{initiateur}} M_1^* \quad \text{formation du centre actif}$$

$$\left.\begin{array}{l} M_1^*+M_1 \rightarrow M_2^* \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots \\ M_{n-1}^*+M_1 \rightarrow M_n^* \end{array}\right\} \text{propagation de la chaîne}$$

$$M_n^* \rightarrow M_n \quad \text{rupture de la chaîne}$$

Ce sont les radicaux (particules électroneutres à électrons non appariés) ou les ions qui constituent le centre actif de la polymérisation en chaîne. Les radicaux se forment sous l'effet excitateur de la température élevée (polymérisation thermique), d'un quantum de lumière (polymérisation photochimique), d'un rayon gamma (polymérisation induite par radiation) ou d'un initiateur chimique (substances chimiquement instables: peroxydes, hydroperoxydes).

La formation des ions actifs (polymérisation ionique) est favorisée par les catalyseurs: acides, halogénures métalliques, composés organométalliques. Le catalyseur forme avec le monomère un complexe catalytique qui se dissocie en ions provoquant la propagation de la chaîne. La polymérisation ionique (en chaîne) par intervention de catalyseurs organométalliques mixtes du type $[AlR_3 \cdot TiCl_4]$, R étant un radical tel que C_2H_5, sert à obtenir les *polymères stéréoréguliers*. Ces polymères présentent une disposition régulière, ordonnée des groupes latéraux dans le plan de la chaîne principale de la macromolécule. Ils possèdent une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité à la chaleur.

La *polymérisation d'addition* se produit par déplacement, dans la molécule de monomère, d'un atome d'hydrogène ou d'un groupement d'atomes avec un assemblage successif en dimère, trimère, et ainsi de suite, la réaction pouvant être arrêtée à un stade d'avancement donné.

Mentionnons aussi la *réaction de copolymérisation*, lorsque deux ou plusieurs monomères se polymérisent ensemble en formant des copolymères. La macromolécule d'un copolymère est constituée de motifs différents suivant les monomères de départ:

$$nA + mB \rightarrow -A-A-B-B-B-A$$

La disposition des chaînons élémentaires dans la macromolécule de copolymère est aléatoire. En prenant tels ou tels monomères, en variant leurs proportions respectives, on peut obtenir des copolymères à propriétés désirées.

La vitesse de polymérisation u_p et la masse moléculaire moyenne d'un polymère M_p dépendent des concentrations du monomère et de l'initiateur, de l'activité et du type du catalyseur, de la nature du solvant, de la température, etc. Avec l'accroissement de température, le nombre de réactions élémentaires augmente en faisant croître la vitesse de formation des centres actifs, ce qui accélère la réaction et la propagation de la chaîne. Parallèlement on voit augmenter brusquement la vitesse de la rupture de la chaîne et apparaître des réactions parasites entre les groupements fonctionnels du polymère et du monomère (la masse moléculaire et le degré de polymérisation diminuant en conséquence). La figure 149 représente u_p et M_p en fonction de la concentration en monomère.

Quand la polymérisation est effectuée dans un solvant inerte, sa vitesse s'écrit :

$$u_p = kM_p \qquad (13.2)$$

où $k > 1$.

Les *principales techniques de polymérisation* employées dans l'industrie sont la polymérisation en masse, la polymérisation en solution et la polymérisation en émulsion et en suspension.

La *polymérisation en masse* est la technique la plus simple. Quand on l'opère en discontinu, le monomère liquide ou gazeux additionné d'initiateur ou de catalyseur est chargé dans le réacteur et porté à la température requise. Une fois la polymérisation achevée, on est en présence d'une masse unie sous forme d'une plaque, d'une barre ou d'un cylindre (polystyrène, caoutchouc butadiène). Le défaut de cette méthode est le contrôle difficile du régime thermique dans une masse de haute viscosité : le produit formé n'est pas homogène.

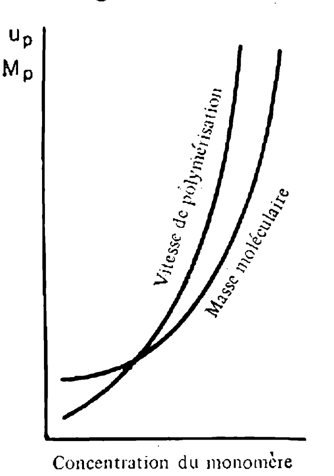


Fig. 149. Vitesse de polymérisation (u_p) et masse moléculaire moyenne (M_p) en fonction de la concentration en monomère

Les installations modernes de polymérisation en masse fonctionnent en continu et comportent un système de polymériseurs. L'agitation prévue dans le réacteur assure le régime thermique optimal et la préparation d'un polymère homogène sous forme de granules.

La *polymérisation en solution* se déroule dans un solvant inerte. Si ce solvant dissout le monomère et le polymère, on obtient le produit fini : vernis. Lorsque seul le monomère y est soluble, le polymère précipite. Ensuite, on le sépare par filtration, on le lave et on le sèche. On a recours à la polymérisation en solution pour fabriquer vernis et colles synthétiques.

La *polymérisation en émulsion* est la technique la plus utilisée. Le monomère se polymérise en milieu aqueux (milieu de dispersion inerte contenant 30 à 60 % de monomère) en présence d'un émulsifiant, d'initiateurs hydrosolubles et de quelques autres substances. Les émulsifiants (savons, sulfonates) réduisent la tension superficielle à l'interface monomère-eau en assurant la dispersion du monomère dans l'eau et la formation d'une émulsion stable. Les avantages importants de la polymérisation en émulsion consistent en réglage facile de la température, en vitesse de procédé plus élevée (quelques heures, voire quelques minutes au lieu de plusieurs jours dans le cas de la polymérisation en masse), en homogénéité du polymère, ainsi qu'en bas prix du milieu de dispersion (eau) et son incom-

bustibilité. De plus, elle permet d'obtenir un produit de polymérisation finement réduit, tout prêt aux transformations ultérieures. Industriellement, on prépare par cette réaction polyéthylène, polypropylène, polyvinylchlorure, polystyrène, divers caoutchoucs, etc.

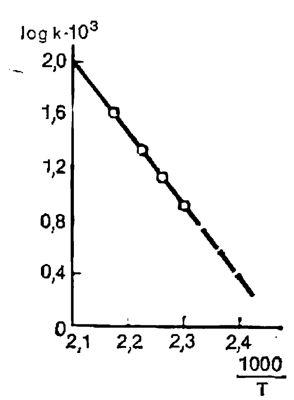
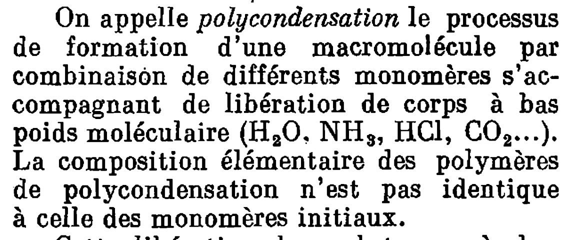


Fig. 150. Constante de vitesse de la polycondensation de l'hexaméthylènediamine et de l'acide sébacique ($E = 100$ kJ/mol) en fonction de la température

On appelle *polycondensation* le processus de formation d'une macromolécule par combinaison de différents monomères s'accompagnant de libération de corps à bas poids moléculaire (H_2O, NH_3, HCl, CO_2...). La composition élémentaire des polymères de polycondensation n'est pas identique à celle des monomères initiaux.



Cette libération des substances à bas poids moléculaire issues des groupements fonctionnels des monomères (OH, NH_2, COOH...) est à l'origine de la réversibilité de la réaction de polycondensation. La polycondensation réversible se caractérise par les constantes d'équilibre K et les constantes de vitesse des réactions directe k_1 et inverse k_2, liées entre elles par la relation $K = k_1/k_2$. La vitesse réelle d'une réaction de polycondensation (la vitesse de formation des corps macromoléculaires) peut être exprimée par l'équation

$$u = k_1\left[\left(1-\varphi_\tau\right)^2 - \frac{\varphi_\tau G}{K}\right] \qquad (13.3)$$

où φ_τ est le nombre de groupements fonctionnels des monomères ayant intervenu dans la réaction ;

G la quantité de substance à bas poids moléculaire qui s'est formée pendant le temps τ.

On accélère la réaction par emploi de catalyseurs (alcalis, acides) et de hautes températures. La variation de la constante de vitesse de la polycondensation avec la température est caractérisée par l'équation d'Arrhenius (fig. 150). Dans une polycondensation, le degré de polymérisation n dépend de l'avancement de la réaction x et du nombre de groupements fonctionnels N :

$$n = \frac{2}{2 - xN} \qquad (13.4)$$

Les polymères de polycondensation peuvent avoir une structure linéaire, ramifiée ou tridimensionnelle. Ce sont les résines phénolformol, polyamide, polyester, d'uréthane et autres.

13.2. Fabrication de la cellulose

La *cellulose* appartient à la catégorie des composés macromoléculaires naturels. C'est un polysaccharide linéaire insoluble de formule $[C_6H_{10}O_5]_n$, dont la masse moléculaire varie entre 50 000 et plusieurs millions. Elle entre dans la composition du bois, du coton, du lin et d'autres matériaux végétaux. On en trouve le plus dans les fibres de coton (jusqu'à 98 %). Le bois en renferme en moyenne près de 50 % (par rapport à la masse sèche). En plus de la cellulose, le bois comporte quelques hémicelluloses (polysaccharides d'une moindre masse moléculaire, pentosanes et hexosanes), lignine, résines, essences. Les hémicelluloses et la lignine sont moins stables chimiquement que la cellulose. On utilise cette différence en fabriquant la cellulose de bois. A l'échelle industrielle, on prépare la cellulose, essentiellement, par deux procédés: au sulfite (bisulfitique), le bois étant traité à l'hydrosulfite de calcium, et au sulfate, lorsque le bois est soumis à l'action d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium.

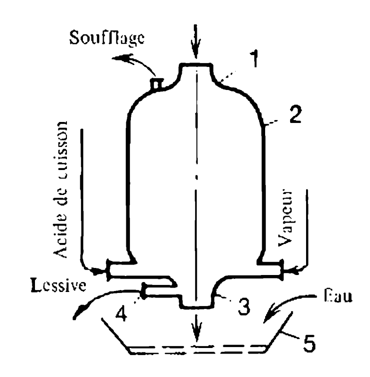


Fig. 151. Schéma d'un cuiseur à pâte:
1 — goulot de chargement; *2* — corps du cuiseur; *3* — tuyauterie de soufflage; *4* — tubulure d'évacuation de la lessive; *5* — caisse de vidange

La fabrication de la cellulose (de la pâte chimique) comporte les phases principales suivantes: préparation du bois (écorçage, déchiquetage); préparation de la solution de cuisson; cuisson du bois; séparation de la pâte et son traitement.

Procédé au sulfite. Le bois peu résineux (épicéa, sapin, hêtre) est réduit en copeaux d'une longueur de 15-20 mm et d'une épaisseur ne dépassant pas 3 mm. La transformation se compose de deux opérations principales: préparation de l'acide de cuisson et cuisson du bois.

On obtient l'acide de cuisson en faisant passer du gaz sulfureux épuré à travers des tours remplies de calcaire et arrosées d'eau. L'acide de cuisson est une solution aqueuse d'hydrosulfite de calcium avec un excès de SO_2 dissous:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$2H_2SO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

La *cuisson du bois* est opérée dans les cuiseurs en acier revêtus de matériaux résistants aux acides (fig. 151) où l'on introduit les copeaux, l'acide de cuisson et la vapeur destinée à réchauffer la pâte. Le régime de la cuisson (température, concentration en SO_2, durée de l'opération) doit être tel que la proportion maximale des impure-

tés contenues dans le bois (hémicellulose, lignine) passe en solution sans que la cellulose subisse des modifications. Ordinairement, la cuisson dure 8-10 h à 135-145 °C et sous 0,5-0,7 MPa. Une fois la cuisson terminée, le contenu du cuiseur est versé dans la caisse de vidange : un réservoir à faux fond où la pâte est séparée de la solution de cuisson et lavée à l'eau. Ensuite, on la débarrasse des impuretés mécaniques en obtenant ce qu'on appelle *pâte au bisulfite*.

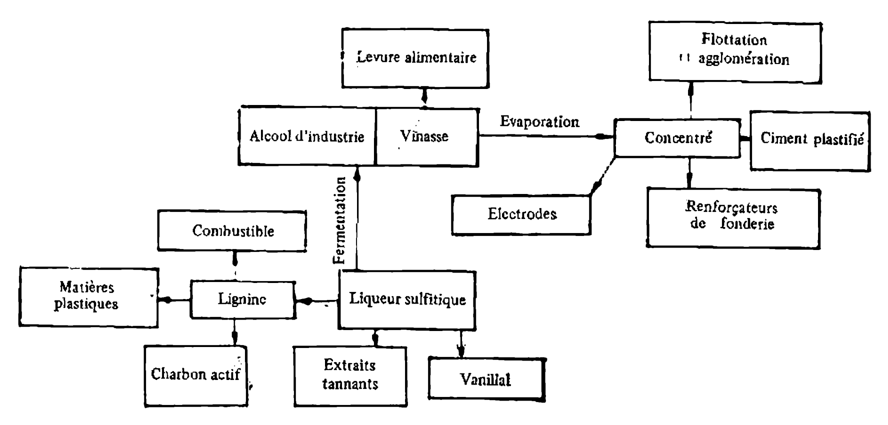


Fig. 152. Procédé d'utilisation de la lessive sulfitique

La proportion de la lignine résiduelle détermine la qualité de la pâte dite dure quand la teneur en lignine dépasse 3 % et molle quand cette teneur est inférieure à 2 %.

La cellulose utilisée pour la transformation chimique et pour la fabrication du papier de bonne qualité est encore soumise au *blanchiment* et à la *purification*. On blanchit la pâte à l'aide des hypochlorites de sodium ou de calcium, du chlore, du dioxyde de chlore, du peroxyde d'hydrogène. La purification de la pâte blanchie est effectuée par une solution diluée de NaOH.

Procédé au sulfate. Les copeaux de bois sont traités par de la vapeur vive en présence de lessive comportant jusqu'à 4,5 % d'hydroxyde de sodium et du sulfure de sodium qui forme en solution dans l'eau de l'hydrosulfure de sodium et de l'hydroxyde de sodium (lessive de cuisson blanche) :

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$$

On opère la cuisson alcaline à 165-175 °C et sous 0,8-1,0 MPa pendant 4 à 6 h. Cette cuisson débarrasse la pâte des hémicelluloses et de la lignine qui passent en solution (liqueur noire). Ensuite on procède aux mêmes opérations que précédemment.

Un grand intérêt revient à la *valorisation des déchets* de la fabrication. Pour une tonne de pâte sulfitique produite on obtient 10 à 12 tonnes de lessive qui renferme des composés organiques de

valeur. Le schéma présenté fig. 152 est relatif à un mode d'utilisation possible de la liqueur sulfitique (pour l'instant, sa revalorisation n'est pas suffisante).

Les techniques utilisées pour la *transformation de la cellulose* sont diverses. La pâte préparée à partir du bois sert à fabriquer le papier. On la soumet à l'ouvraison chimique afin de transformer la cellulose non fusible et non soluble dans les solvants ordinaires en composés plus aisés à traiter : éthers et esters.

Les *éthers cellulosiques* (méthylcellulose, éthylcellulose) sont préparés en agissant sur la cellulose alcaline avec divers agents d'alkylation : halogénures d'alkyle, alcools. Ces éthers servent à préparer matières plastiques et autres produits. L'éthylcellulose remplace, par exemple, la gaine de plomb dans les câbles électriques. Les *esters cellulosiques* d'intérêt industriel (nitrocellulose, acétylcellulose, acétobutyrate de cellulose) résultent du traitement par les acylants : acides, anhydrides, halogénures d'acides. On les emploie dans la fabrication des fibres chimiques, des matières plastiques, des explosifs.

La cellulose est modifiée chimiquement par divers procédés pour conférer aux tissus de coton des propriétés spéciales : infroissabilité, résistance au feu. On rend les tissus infroissables par réticulation des molécules de cellulose qui résulte de l'action du formaldéhyde. La résistance au feu est conférée par les antipyrènes : composés organiques contenant phosphore, azote, bore.

13.3. Fabrication des fibres chimiques

Le rôle des *fibres chimiques* est grand dans le développement de l'économie. On en fabrique divers articles de large consommation (tissus, tricots, cuir artificiel) et des matériaux de bonne qualité pour usage industriel : cords, tapis roulants, tissus spéciaux (filtrants, échangeurs d'ions).

Suivant le monomère de départ, on distingue deux catégories des fibres chimiques : *fibres artificielles* obtenues par ouvraison chimique des polymères naturels (cellulose, protéines) et *fibres synthétiques* préparées avec des composés macromoléculaires synthétisés à partir de monomères.

La technologie des fibres chimiques comporte la préparation de la solution de filage, le formage (le filage) et l'apprêt. La solution de filage d'une concentration (7 à 25 %) et d'une viscosité déterminées se prépare en dissolvant le polymère dans un solvant. Les polymères fusibles sans décomposition (polyamides et polyesters) sont tout simplement portés à leur point de fusion. La dissolution ou la fusion du polymère permet, lors du formage, d'orienter les molécules le long de l'axe de la fibre. Les solutions de filage sont soigneusement filtrées pour en éliminer les impuretés mécaniques et les bulles d'air avant de passer à l'opération de formage.

Le *formage* (*filage*) *des fibres* consiste à extruder la solution de filage à travers une filière (fig. 153) qui est une calotte métallique à fond perforé (jusqu'à 25 000 ouvertures d'un diamètre de 0,04-0,25 mm). Chaque filet sortant par le trou de la filière se solidifie en formant la fibre élémentaire.

Il existe trois techniques de formage (filage): filage humide (au mouillé pour les polymères dissous), filage par évaporation (également pour les polymères dissous) et filage à sec par fusion.

Dans le *filage humide*, les filets se solidifient par coagulation dans un bain spécial (solution d'électrolytes). On l'utilise pour les fibres

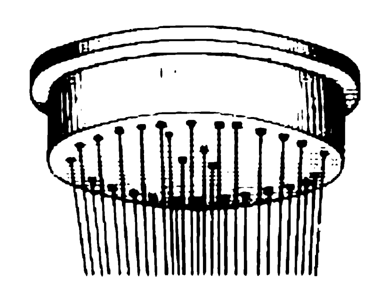


Fig. 153. Filière avec les filaments élémentaires

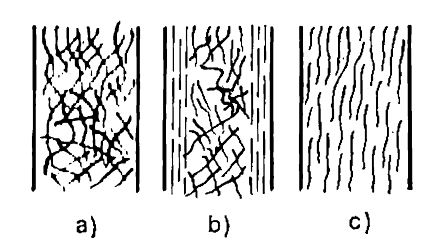


Fig. 154. Orientation des macromolécules linéaires lors du formage du filament: *a* — molécules en désordre; *b* — molécules partiellement orientées; *c* — molécules orientées

viscose par exemple. Dans le *filage par évaporation*, les filets se solidifient dans un courant d'air chaud par élimination du solvant. On applique cette technique à la fibre d'acétate et à certaines fibres synthétiques. Le *filage à sec par fusion* est opéré dans un courant d'air froid ou d'un gaz inerte: le refroidissement provoque la solidification du polymère.

Ensuite, quelle que soit la technique de solidification, les fibres élémentaires sont étirées à l'aide de dispositifs d'enroulement (bobine, galet, etc.). Lors du formage et de l'étirage, les chaînes linéaires de macromolécules s'orientent le long de l'axe de la fibre, ce qui la rend plus résistante (fig. 154). Les faisceaux de fibres élémentaires sont tordus en fil continu ou coupés en fragments longs de 30 à 150 mm: c'est la *fibranne* dont on fait ensuite des fils de la même façon qu'à partir du coton.

L'*apprêt* consiste à éliminer les impuretés par lavage soigné, à blanchir, teindre et sécher les fibres et à leur faire subir une certaine préparation textile (ensimage, retordage, bobinage).

Fabrication des fibres viscose. La fibre viscose qui est de la cellulose régénérée, fibre artificielle la moins chère, est préparée industriellement en très grandes quantités à partir de la pâte de bois au bisulfite livrée en feuilles de 600 à 800 mm. La fabrication de la fibre viscose est schématisée fig. 155. La cellulose de départ est

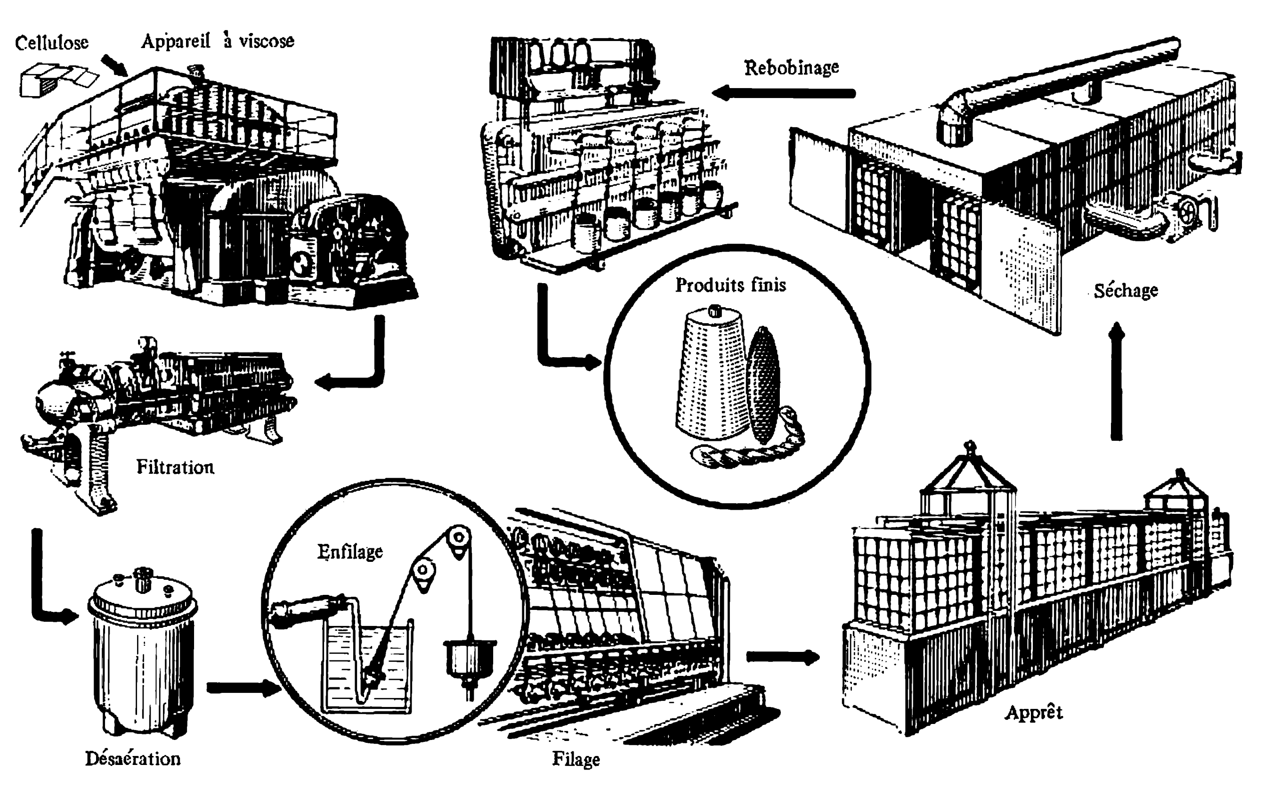


Fig. 155. Schéma de la fabrication de la fibre viscose

soumise au mercerisage : traitement par une solution à 18-20 % d'hydroxyde de sodium.

Cela donne un nouveau composé chimique, la cellulose alcaline (alcalicellulose) :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nNaOH \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2 \cdot ONa]_n + H_2O$$

Les feuilles gonflées de cellulose alcaline sont pressées pour éliminer l'excès d'hydroxyde de sodium (l'alcali est régénéré et recyclé), puis broyées. Cette pâte réduite est laissée au repos pendant 3 h à 60 °C (mûrissement alcalin). Oxydée par l'oxygène de l'air, la cellulose est alors quelque peu dépolymérisée (son degré de polymérisation passe de 800-1000 à 500). Cette dépolymérisation permettra, par la suite, de contrôler la viscosité de la solution de filage. Après le mûrissement alcalin, la pâte est traitée dans un mélangeur par du sulfure de carbone pendant 2-3 h à une température de 25-30 °C. Cette opération dite sulfocarbonisation conduit à une substance jaune-orangé, le xanthogénate de cellulose :

$$[C_6H_7O_2(OH)_2ONa]_n + nCS_2 \rightarrow \left[C_6H_7O_2(OH)_2OC \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup S \\ \diagdown SNa \end{matrix} \right]_n$$

A la différence de la cellulose de départ et de la cellulose alcaline, le xanthogénate de cellulose est parfaitement soluble dans une solution à 4-7 % de NaOH. La solution alcaline visqueuse de xanthogénate de cellulose est dite *viscose*. Dans les usines modernes, toutes les opérations de préparation de la solution de filage (mercerisage, mûrissement alcalin, sulfocarbonisation et dissolution du xanthogénate de cellulose) sont effectuées dans un seul appareil (fig. 155). Avant de passer au formage, on laisse la solution de filage reposer 16 à 20 h à 14-17 °C (maturation). Par suite des processus caractéristiques de la maturation (saponification partielle du xanthogénate), la viscose devient plus apte à la coagulation lors du filage humide. Pour éliminer les impuretés mécaniques et les bulles d'air, la solution de filage est filtrée à l'aide de filtres-presses à cadres et clarifiée sous vide. La solution ainsi préparée qui renferme 6 à 9 % de cellulose, 6-7 % d'hydroxyde de sodium, 2,2-2,3 % de soufre et 82-83 % d'eau, passe dans la machine de filature (pour le formage de la fibre).

Sur les figures 156, *a* et *b* on a représenté la filature en bobines et en pots (v. également fig. 155). La solution de filage arrivant par la tuyauterie *1* est extrudée, à l'aide de la pompe à extrusion à engrenages *2*, à travers le filtre *3* avant de parvenir, par le tube en verre à vis sans fin *4*, sur la filière *6* immergée dans le bain de coagulation *5*. Les filets de viscose sortant de la filière pénètrent dans la solution

aqueuse de coagulants (acide sulfurique, sulfate de sodium, sulfate de zinc).

Les électrolytes décomposent le xanthogénate de cellulose en formant une fibre de cellulose régénérée:

$$\left[C_6H_7O_2(OH)_2OC\begin{matrix}\diagup S\\ \diagdown SNa\end{matrix}\right]_n + nH_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{cellulose régénérée}}{[C_6H_{10}O_5]_n} + nCS_2 + nNaHSO_4$$

Ensuite, les fibres viscose sont étirées et renvidées à l'aide de pots-turbines ou de bobines. Si la filature est centrifuge, les fibres sortant du bain de coagulation sont reprises par le disque de filage *8* et, après avoir traversé l'entonnoir de guidage *9* qui monte et descend sans arrêt, pénètrent dans le pot *10* (6 000 à 10 000 tr/mn). Dans le pot, les fibres se tordent et se placent sur la paroi en formant un fromage de filature. Dans le cas d'une machine à bobines, les fibres non tordues s'enroulent sur la bobine rotative *7*, le tordage étant opéré après l'apprêt.

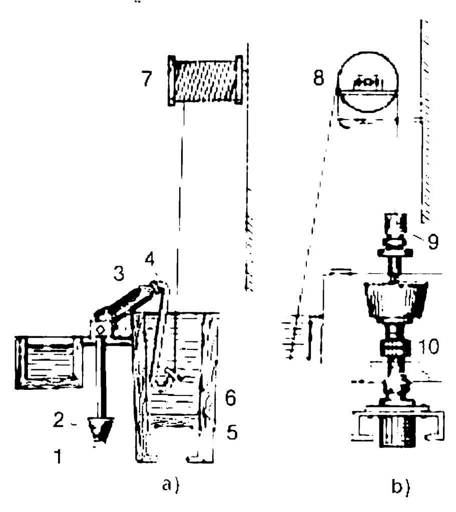


Fig. 156. Schéma du filage

L'apprêt des fibres se fait en bobines ou en fromages et comporte les opérations suivantes: lavage par de l'eau mitigée pour éliminer les électrolytes, traitement par une solution de sulfite de sodium (désulfuration), blanchiment, ensimage, séchage, bobinage, triage, conditionnement.

L'industrie fabrique une large gamme de matériaux à base de viscose: étoffes en rayonne et en fibranne, tissus cord, cellophane en film, astrakan artificiel.

Les fibres synthétiques sont tirées des polymères de synthèse: à chaîne hétérogène (polyamides, polyesters, polyuréthanes) et à chaîne carbonée (polyacrylonitrile, polytétrafluoréthylène, polypropylène, etc.). La fibre kapron est préparée à partir d'une résine polyamide (le polycaproamide) par filature par fusion. La résine de départ résulte de la polymérisation thermique du monomère cyclique caprolactame (lactame de l'acide ε-aminocaproïque). La transformation se déroule en présence d'eau, l'eau amorce l'ouverture du cycle

et la polymérisation conduisant à la macromolécule linéaire:

$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{C} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{NH} \\ | \qquad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}\right]_n \xrightarrow[250 \text{ à } 260\ ^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}[-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}]_{n-1}-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$$

polycaproamide (kapron)

Selon toute évidence, il s'agit d'une polymérisation d'addition. On contrôle la masse moléculaire du polymère (la croissance de la chaîne) en ajoutant de l'acide acétique.

La figure 157 présente le schéma de fabrication du kapron. Le caprolactame mélangé de 5 à 10 % d'eau et d'acide acétique est fondu dans une atmosphère d'azote pur (appareils *1* et *2*) et envoyé, à l'aide de la pompe doseuse *3*, dans le réacteur en U *4*, muni de plateaux d'évacuation d'eau et chauffé par un caloporteur organique (250 °C). Le polymère fondu, visqueux, va dans les filières *5*, d'où il sort sous forme de filets minces dans la cuve *6* refroidie avec de l'air. Les fibres durcies passent sur les rouleaux *7*, puis sur la bobine *8*. Ensuite, les fibres sont soumises aux opérations d'étirage et de torsion, sont lavées, séchées et bobinées avec ensimage simultané.

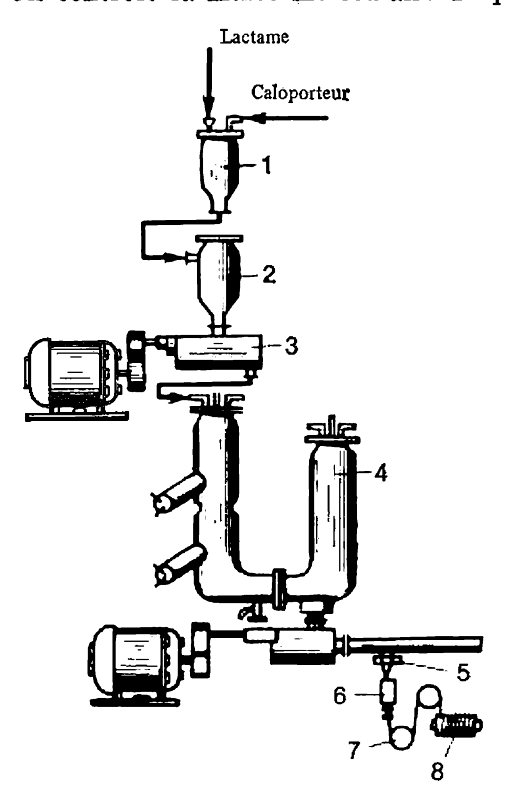


Fig. 157. Schéma d'une installation pour la fabrication du kapron

Le kapron et les autres fibres polyamide présentent une bonne résistance à la rupture, une excellente résistance au frottement, sont élastiques et stables vis-à-vis des microorganismes.

Le kapron sert à fabriquer de bons câblés, parachutes, courroies de transmission et autres articles à usage industriel, ainsi que des objets de large consommation.

On prépare la *fibre polyacrylonitrile* (le *nitron*) par polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile (monomère) en suspension dans l'eau en présence de peroxydes:

$$n\mathrm{CH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}H}} \rightarrow \left[-\mathrm{CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}H}}- \right]_n$$

Le polymère dissous dans le diméthylformamide est filé par voie humide ou par évaporation. La fibre à base du seul polyacrylonitrile est peu élastique et difficile à teindre. On remédie à ces inconvénients en fabriquant la fibre à partir de copolymères. Les fibres acryliques ressemblent beaucoup à de la laine: on en fait des tricots, des tapis, des pelleteries.

13.4. Matières plastiques

On appelle *matières plastiques* les matériaux à base de résines macromoléculaires, susceptibles de passer à l'état plastique à chaud et sous pression, d'être moulés (modelés) sous l'action d'une force extérieure et de garder leur forme dans les conditions d'utilisation. De nombreux plastiques sont des matériaux composés qui renferment, en plus de la résine (ou des résines) liante(s), charges, plastifiants, stabilisants, lubrifiants, pigments et colorants, durcissants. Chacun de ces constituants confère au plastique une propriété déterminée.

La *résine liante*, fluide et visqueuse au cours de la transformation, est responsable de la réunion des divers constituants en une masse susceptible de moulage et qui devient solide au bout d'un temps suffisamment court. Les résines utilisées sont classées suivant plusieurs critères. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques (les dernières constituent plus de 90 % de toutes les résines employées dans la fabrication des matières plastiques). D'après la technique de leur préparation, on distingue les résines de polymérisation et les résines de polycondensation. Enfin, les résines sont thermoplastiques ou thermoréactives (thermodurcissables) suivant leurs propriétés et les techniques de transformation qui en découlent. Une matière plastique renferme ordinairement 40 à 50 % de résine. Certains plastiques de polymérisation sont presque entièrement constitués de résine et ne contiennent pas de charge.

Les *charges* sont un constituant important du mélange. Elles confèrent à la matière plastique des propriétés précieuses (résistance mécanique et thermique), tout en la rendant moins chère. On se sert habituellement de matériaux organiques ou inorganiques accessibles et peu onéreux sous forme de poudres, fibres, stratifiés: poudre de bois, noir de carbone, cellulose, débourrures, fibre de verre, papier, amiante, graphite, mica. Les charges fibreuses (linter de coton, fibre de verre) assurent une bonne résistance. Le graphite améliore les propriétés antifriction. L'amiante et le mica confèrent une bonne

stabilité thermique. Un plastique renferme jusqu'à 60 % en masse de charges.

Les *plastifiants* sont des substances compatibles avec la résine (la compatibilité caractérise l'aptitude de la résine à se dissoudre dans le plastifiant) qui abaissent la température à laquelle la résine devient plastique (fluide), ce qui facilite le moulage. Les plastifiants agissent également sur les propriétés mécaniques des matériaux et augmentent la durée de vie des produits faits en plastiques. Une proportion élevée du plastifiant rend le polymère moins résistant à la traction et à la compression, mais améliore très sensiblement sa résistance au choc et son extensibilité. On emploie en qualité de plastifiants des substances liquides à haut point d'ébullition, plus rarement des solides: phtalates, phosphates d'alkyle et d'aryle, etc.

Les *lubrifiants* sont introduits dans la masse à mouler pour faciliter l'expulsion des produits finis à partir des moules (en évitant leur adhésion). Dans ce cas, on emploie des stéarates et des cires.

Les *durcissants* favorisent le passage de la résine à l'état non fusible et non soluble (le durcissement). Le durcissement consiste à réunir les chaînes macromoléculaires linéaires en une forme tridimensionnelle avec des liaisons transversales. Les durcissants employés sont des polyamines ou autres substances (suivant la nature de la résine de départ).

Les matières plastiques présentent un ensemble de propriétés précieuses permettant de résoudre de grands problèmes industriels et d'assurer une production abondante d'objets d'usage courant. Les matières plastiques associent une faible masse volumique (900 à 1900 kg/m^3 et quelque 10 kg/m^3 pour les mousses plastiques) à une résistance mécanique élevée. Ce sont de très bons diélectriques. Elles résistent parfaitement à l'action des milieux corrosifs et possèdent une conductibilité thermique et acoustique très petite. Il y a des plastiques à très faible coefficient de frottement (matériaux antifriction) et des plastiques qui présentent, par contre, une friction très élevée. Un grand avantage des matières plastiques est leur transformation facile en divers objets avec un très bon coefficient d'utilisation: 0,90 à 0,95 (pour les métaux ce coefficient vaut 0,5-0,6). Mais les plastiques ont aussi certains inconvénients spécifiques qui limitent leurs applications. Leur plus grand défaut est la mauvaise stabilité thermique. La température d'utilisation de la majorité des plastiques ne dépasse pas 60-150 °C. Au-delà de cette température, ils se déforment et perdent de leur résistance mécanique (leur taux d'allongement augmente, fig. 158). De plus, ils sont enclins à vieillir (devenir moins résistants) sous l'action de la lumière, des oxydants, des milieux corrosifs.

Les plus importants *plastiques de polymérisation* sont polyéthylène, polystyrène, polyvinylchlorure, polyméthacrylate de méthyle, plastiques fluorés.

Le *polyéthylène* ou *polythène* (*PE*) se prépare par polymérisation

en chaîne de l'éthylène:

$$nCH_2=CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$$

Il existe deux variétés de polyéthylène, PE basse et haute densité, préparées respectivement sous haute et sous basse pression. La polymérisation haute pression est radicalaire, amorcée par l'oxygène ou un autre initiateur (peroxyde). La polymérisation basse pression, ionique, se produit en présence de catalyseurs. Quand on veut

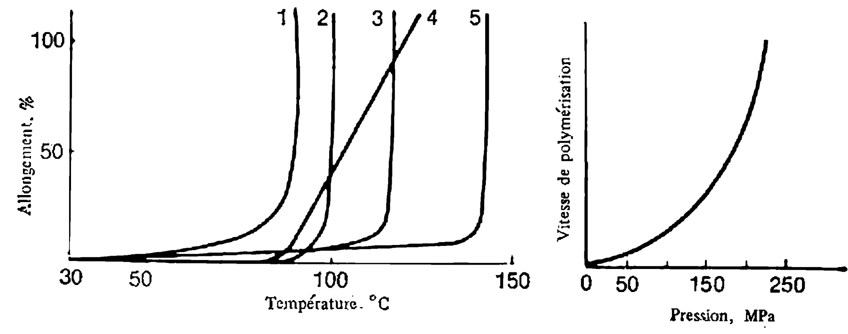


Fig. 158. Allongement de quelques polymères en fonction de la température:
1 — polyéthylène haute pression; *2* — polyméthacrylate de méthyle; *3* — polyéthylène basse pression; *4* — polyvinylchlorure; *5* — polypropylène

Fig. 159. Vitesse de polymérisation en fonction de la pression

préparer du polyéthylène basse densité, on conduit la polymérisation en masse sous une pression de 150 MPa à 180-200 °C, en présence de faibles quantités d'oxygène: 0,002 % en masse. La vitesse et le rendement de la polymérisation dépendent de la pureté du monomère (non inférieure à 99,9 %), de la quantité d'initiateur, de la température et de la pression.

La figure 159 montre l'effet de la pression sur la vitesse de polymérisation.

Le schéma de fabrication du polyéthylène (polythène) sous haute pression par un procédé continu est représenté fig. 160. L'éthylène (frais + recyclé) est débarrassé des impuretés mécaniques en traversant le filtre en toile *1*, mélangé à de l'oxygène, envoyé dans le compresseur à quatre étages *2* qui le comprime jusqu'à 35 MPa, puis refroidi dans le réfrigérant à eau *3*. L'éthylène comprimé traverse un système d'épuration constitué par le séparateur de lubrifiant *4*, le réservoir-tampon *5* et le filtre *6* avant de pénétrer dans le compresseur monoétagé *7*, d'où il sort sous une pression de 150-170 MPa pour être de nouveau épuré dans le séparateur *8* et sur le filtre *9*. L'éthylène comprimé et épuré pénètre dans le réacteur tubulaire *10* conçu de façon à permettre de maintenir le régime opératoire optimal. Le polymère issu de la réaction et l'éthylène n'ayant pas réagi vont dans le séparateur de gaz *11*, puis dans le récepteur à vis *12*

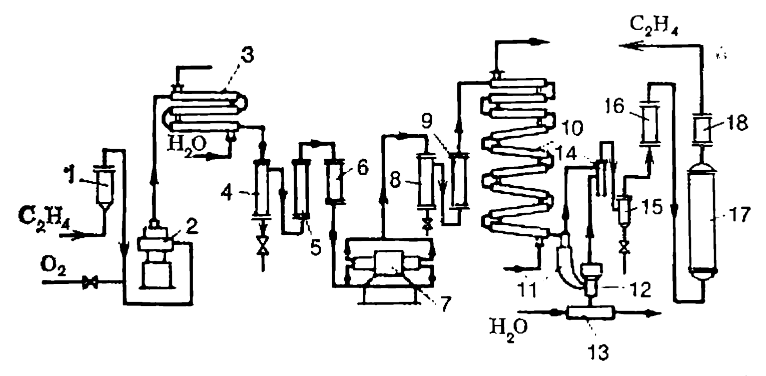


Fig. 160. Schéma d'une installation pour la fabrication continue du polyéthylène haute pression:

1, 6, 9, 16 et *18* — filtres; *2* — compresseur; *3* — réfrigérant à eau; *4* et *8* — séparateurs de graisse; *5* — réservoir-tampon; *7* — compresseur à 150-170 MPa; *10* — réacteur; *11* — séparateur de gaz; *12* — récepteur à vis; *13* — cuve à polyéthylène; *14* — filtre-piège; *15* — cyclone; *17* — scrubber

où la pression est abaissée jusqu'à 0,5 MPa. Le polyéthylène est extrudé du récepteur sous forme d'un tortillon refroidi et granulé dans la cuve *13*. L'éthylène qui n'a pas réagi est épuré et recyclé.

La polymérisation basse pression est opérée sur catalyseur: aluminium-triéthyle et tétrachlorure de titane en suspension dans une essence à bas point d'ébullition. L'éthylène et le catalyseur fraîchement préparé pénètrent dans le réacteur. La polymérisation se déroule à 80 °C sous 0,3-0,4 MPa. Le polyéthylène suspendu dans l'essence en est séparé dans une essoreuse étanche, plusieurs fois lavé par les alcools méthylique et *n*-propylique afin de décomposer le catalyseur et éliminer ses traces, puis essoré définitivement. Le polyéthylène pulvérulent est séché (il renferme 0,15 % d'humidité restante) et granulé. Ce procédé fournit du polythène haute densité (0,94 à 0,96 g/cm³) de masse moléculaire 35 000-70 000, différant du polythène basse densité par la structure de ses macromolécules qui conditionne la cristallinité du polymère et, partant, ses propriétés spécifiques (*Tableau 19*).

Tableau 19

Caractéristiques essentielles du polyéthylène

	Densité, kg/m³	Cristallinité, %	Masse moléculaire, $M_p \cdot 10^{-3}$	Température de ramollissement, °C	Résistance à la rupture, kg/cm²
Polyéthylène basse densité	920 à 930	40 à 65	17 à 35	105 à 120	120 à 160
Polyéthylène haute densité	940 à 960	80 à 90	35 à 70	126 à 135	220 à 400

Le polyéthylène est porteur d'une série de propriétés précieuses qui prédéterminent ses diverses applications dans l'industrie. Bonne résistance à l'humidité, stabilité chimique, résistance élevée à la rupture et à l'action des microorganismes, tout cela, associé à l'élasticité que le polyéthylène garde même à basse température (jusqu'à —60 °C), permet d'en fabriquer tuyaux, blocs, réservoirs, emballages, revêtements de protection, gaines de câbles. On se sert des tuyauteries en polythène pour transporter diverses substances liquides et gazeuses (eau, lait, acides, bases).

Le polyéthylène étant thermoplastique, on y applique essentiellement deux techniques de transformation en articles manufacturés : extrusion et moulage par injection.

Le *polystyrène* ou *polystyrolène* (*PS*) est un autre polymère thermoplastique très répandu. On le prépare industriellement par polymérisation du styrène, en masse, en émulsion et en suspension (ou en perles), suivant la réaction

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

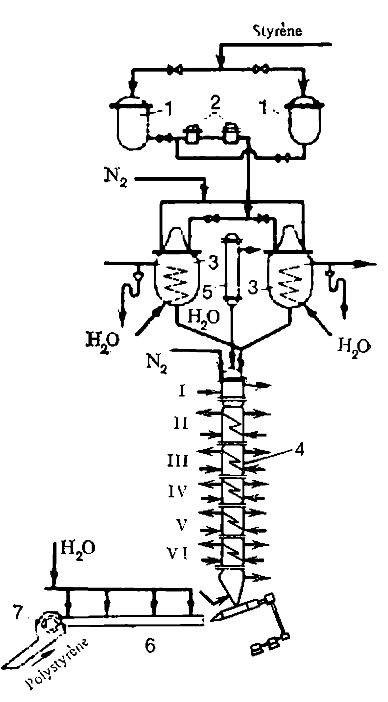


Fig. 161. Schéma d'une installation de polymérisation contunue du styrène en masse :

1 — bacs mesureurs ; *2* — filtres ; *3* — réacteurs de prépolymérisation ; *4* — réacteur de polymérisation ; *5* — réfrigérant à reflux ; *6* — cuve ; *7* — hacheur ; *I* à *VI* — tronçons du réacteur

On trouvera fig. 161 le schéma de la polymérisation continue du styrène en masse. La polymérisation commence dans le réacteur en aluminium *3* (prépolymériseur) où l'on maintient, à l'aide d'un serpentin, une température de 75-85 °C, le mélange étant réalisé à l'aide d'agitateurs à palettes. Le réacteur est rempli d'azote pour éviter l'oxydation du styrène. Ensuite, la masse partiellement polymérisée (elle contient 18 à 20 % de polymère) s'écoule dans la colonne de polymérisation *4* en acier au nickel-chrome. Le polymériseur est compartimenté, ce qui permet de régler le régime thermique : la température monte graduellement jusqu'à 235 °C. Le chauffage est assuré par un caloporteur organique à haut point d'ébullition. Le polystyrène fondu est extrudé dans la cuve *6* à l'aide d'une presse à vis. Le hacheur *7* coupe les tiges solides ou les bandes qui en résultent.

Le polystyrène est transparent, peu dense (1,05 g/cm³), il absorbe très peu d'eau (0,04 %), possède une bonne stabilité chimique et de hautes qualités diélectriques et optiques. Il est facile à colorer. On en fabrique divers objets surtout par les techniques de moulage par injection et d'extrusion. Le PS sert à produire pièces et articles destinés à l'isolation électrique, appareils optiques, objets d'usage

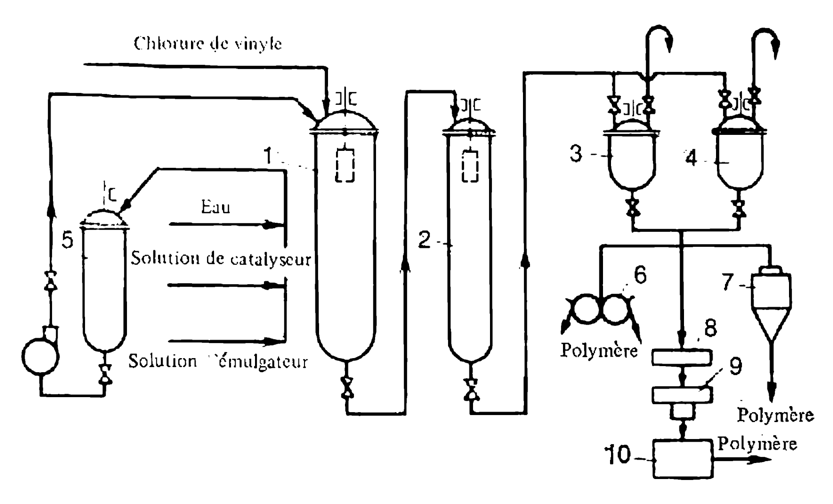


Fig. 162. Schéma d'une installation de synthèse du polyvinylchlorure par le procédé continu en émulsion:

1 et *2* — autoclaves; *3* et *4* — récepteurs; *5* — mélangeur; *6* — tambour rotatif; *7* — colonne de séchage à pulvérisation; *8* — bain de coagulation; *9* — essoreuse; *10* — colonne de séchage sous vide

courant, matériel photographique. On l'utilise dans le bâtiment. Certaines résines échangeuses d'ions sont préparées à partir du polystyrène. On en fait aussi des mousses plastiques.

Le *polyvinylchlorure* ou *polychlorure de vinyle* (*PVC*) se prépare principalement par polymérisation du chlorure de vinyle en émulsion ou en suspension (en perles) dans l'eau, en présence de faibles quantités d'émulsifiants et d'initiateurs:

$$n\mathrm{CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}} \rightarrow \left[-\mathrm{CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}{-}}\right]_n$$

Le schéma de fabrication du polyvinylchlorure par un procédé continu en émulsion est présenté fig. 162. L'autoclave nickelé *1* avec chemise et agitateur est alimenté en eau, en solution d'émulsifiant et en solution d'initiateur depuis le mélangeur *5*. Puis, après avoir réalisé une dépression, on y introduit du chlorure de vinyle. Au début, on maintient une température de l'ordre de 45 °C en faisant circuler de l'eau chaude à travers le chemisage. Plus tard, la cha-

leur de la réaction exothermique sera évacuée à l'aide de la saumure (—20 °C) circulant dans le chemisage et l'agitateur. La pression dans l'autoclave est voisine de 0,5 MPa. L'opération dure 40 à 60 h. Le polymère en émulsion est transféré de l'autoclave *1* dans l'autoclave *2* et recueilli en continu dans les récepteurs *3* et *4* où l'on ajoute un stabilisant (du carbonate de sodium) tout en agitant le mélange. On sépare le polymère de la phase de dispersion par pulvérisation sur les tambours rotatifs *6*, dans le séchoir à pulvérisation *7* ou dans le réservoir de coagulation *8*. On réalise la coagulation en additionnant l'émulsion de coagulants [$Al_2(SO_4)_3$, etc.], après quoi le polymère est lavé à l'eau, essoré dans l'essoreuse *9* et séché dans le séchoir sous vide *10*. La résine solide obtenue est soumise au broyage.

Le PVC est un matériau thermoplastique pulvérulent d'une structure amorphe, de densité 1,4 g/cm³. On en prépare le vinyplaste (le PVC non plastifié) et le PVC plastifié. Dans le premier cas, le PVC est cylindré à 70 °C, puis calandré en un film, dont on prépare, par pressage à chaud, des feuilles de vinyplaste de différentes épaisseurs. L'ouvraison du vinyplaste se fait par procédés mécaniques et par formage à chaud. Il est aisément soudé et collé. Le vinyplaste résiste bien à la corrosion, on en revêt les appareils soumis aux milieux corrosifs.

Pour préparer le PVC plastifié, on mélange la résine de départ avec du plastifiant (35 à 50 %), de la charge (20 %) et d'autres constituants et on soumet le mélange au cylindrage. Ainsi que le vinyplaste, le PVC plastifié résiste à la corrosion et possède de bonnes caractéristiques diélectriques, mais il est plus élastique. On l'utilise pour les enduits protecteurs et isolants, on en fait cuir artificiel, linoléum, emballages imperméables.

Les *plastiques fluorés* sont des polymères de valeur. Le *polytétrafluoréthylène* (fluoroplaste-4 ou téflon) et le *polychlorotrifluoréthylène* (fluoroplaste-3) sont préparés par polymérisation des monomères correspondants en émulsion dans l'eau suivant les réactions

$$nCF_2{=}CF_2 \rightarrow [-CF_2-CF_2-]_n$$

$$nCF_2{=}CFCl \rightarrow [-CF_2-CFCl-]_n$$

Les plastiques à base de fluor sont exceptionnellement résistants à l'effet des milieux fortement corrosifs (acides, alcalis, oxydants). Ils possèdent un bas coefficient de frottement et d'excellentes qualités diélectriques. Les produits fabriqués en plastiques fluorés (paliers, coussinets, isolants, pièces d'appareils de contrôle et de mesure) fonctionnent longtemps en milieux corrosifs et dans un large intervalle de températures, de —190 à +260 °C.

Plastiques de polycondensation. Un groupe de polymères de grand intérêt industriel est constitué par les résines de polycondensation: polyamides, polyesters, époxydes, résines d'aldéhyde-phénol et autres.

Les *résines d'aldéhyde-phénol*, base des *phénoplastes*, se préparent par polycondensation des phénols (phénol, crésols, résorcinol) et des aldéhydes (formaldéhyde, furfurol) en présence de catalyseurs. A côté du produit principal — la résine — la réaction libère de l'eau. La structure et, donc, les propriétés du polymère sont principalement fonction du rapport molaire des réactifs de départ et de la nature du catalyseur employé. Ainsi, une même matière première (phénol et formaldéhyde) peut donner deux résines différentes: novolaque ou résol.

La *novolaque* résultant de l'action du phénol en excès sur le formaldéhyde (dans la proportion molaire de 7 : 6) en présence d'un catalyseur acide (HCl) est composée de macromolécules à structure linéaire. C'est une substance thermoplastique réversiblement fusible et soluble. On la prépare par la réaction suivante:

$$(n+1)\,C_6H_5OH + nCH_2O \rightarrow \left[-C_6H_3(OH)-CH_2-\right]_n \cdot C_6H_4OH + nH_2O$$

Le *résol* est une résine thermodurcissable préparée par interaction entre le phénol et le formaldéhyde pris dans le rapport de 6 à 7 en présence d'un catalyseur alcalin. Dans ces conditions, on voit tout d'abord se former un polymère linéaire qui se transforme ensuite en un polymère tridimensionnel dit *résite* (cette transformation se produit quand on élève encore la température, grâce à la présence de groupes actifs et d'hydrogène mobile):

$$\cdots-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2-\cdots$$
$$\qquad\; | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad CH_2 \qquad\quad\; CH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; CH_2$$
$$\qquad\; | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\cdots-H_2C-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(OH)-CH_2-\cdots$$

La résite est une substance infusible et insoluble.

Toutes les résines d'aldéhyde-phénol sont préparées suivant un même procédé qui comprend les opérations principales suivantes: préparation de la matière première; dosage et chargement dans le

réacteur; cuisson de la résine; séchage et vidange; refroidissement; transformation.

La cuisson de la résine est opérée dans un réacteur (fig. 163) en acier inoxydable ou en nickel. Il est constitué de cylindre *2* avec le couvercle sphérique *1* et le fond sphérique *3*. A l'intérieur, se trouve l'agitateur en forme d'ancre *4* avec le moteur électrique *5*. La partie inférieure du réacteur est munie d'une chemise avec deux tubulures destinées à introduire la vapeur et à évacuer l'eau. Le couvercle porte plusieurs tubulures (d'alimentation en matière première, de sortie de vapeur, pour l'introduction du thermomètre). En bas, il y a un dispositif de vidange pour la résine. Le mélange dosé de phénol et de formaldéhyde, additionné de catalyseur, pénètre dans le réacteur et subit la polycondensation. D'abord, on porte le mélange réactionnel à 70-75 °C avec de la vapeur indirecte et plus tard, quand le processus devient exothermique, on le refroidit avec de l'eau pour éviter le saut de réactivité. On sépare la résine de l'eau soit par une distillation prudente sous vide, soit par décantation.

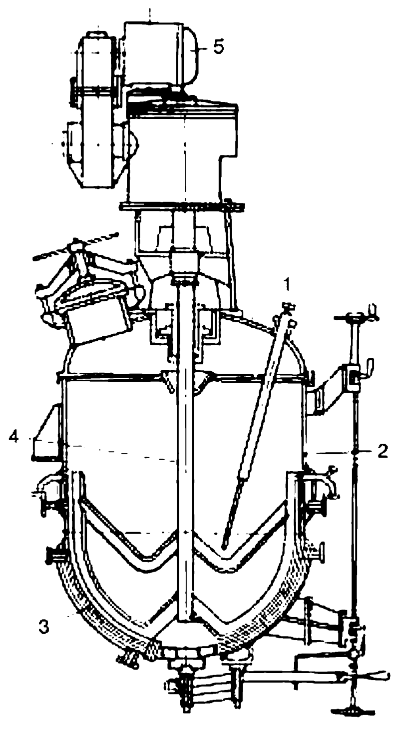


Fig. 163. Schéma d'un réacteur de polycondensation

On fabrique les résines d'aldéhyde-phénol sous forme de résines sèches, d'émulsions et de vernis. On les utilise pour produire poudres à mouler, stratifiés, colles, échangeurs d'ions, enduits protecteurs.

Les *poudres à mouler* sont des mélanges de plusieurs constituants destinés au moulage à chaud. Leurs constituants principaux sont la résine, responsable de la fluidité du mélange, et la charge. La fabrication d'une poudre à mouler se compose de plusieurs opérations: mélange de la résine broyée avec la charge (telle que la poudre de bois) dans un mélangeur, introduction d'adjuvants et cylindrage à chaud. En passant sur les cylindres, le mélange devient une masse homogène qu'on soumet au broyage et à la mouture dans les moulins à billes. La poudre homogène ainsi obtenue est utilisée pour le moulage telle quelle ou sous forme de pastilles.

Les *stratifiés* (*laminés plastiques*) sont constitués de plusieurs couches de charges fibreuses imprégnées ou collées par une résine

thermodurcissable et soumises au pressage. Lors du pressage à chaud, la résine durcit, devient infusible et insoluble en formant un tout avec la charge. D'après la nature de la charge, on distingue les stratifiés suivants : textolites (charge : tissu) ; stratifiés verre-résine (fibre ou tissu de verre); stratifiés à base de papier; stratifiés de bois (feuilles ou miettes de bois).

Le procédé de fabrication est toujours le même. Il se compose de la préparation de la charge et de la résine, de l'imprégnation de la charge par la résine en solution ou en émulsion dans l'eau, du séchage, du découpage des feuilles et de leur pressage. Les stratifiés s'accommodent de toutes les formes de l'usinage, c'est un très bon matériau de construction utilisé dans les constructions mécaniques, l'électrotechnique, le bâtiment.

Les *colles* préparées à base de résines phénol-formol ou d'autres sont d'un usage universel, permettant de faire adhérer des surfaces d'un même matériau ou de matériaux différents (métalliques et non-métalliques). La couche adhésive se forme par transformations chimiques caractéristiques des résines thermodurcissables soumises à une température élevée : la macromolécule linéaire prend une forme tridimensionnelle en devenant infusible et insoluble.

L'assemblage collé des matériaux se caractérise par une bonne résistance mécanique, une grande stabilité thermique et une bonne résistance à l'humidité et à l'action des microorganismes. Les colles sont faciles à préparer et à appliquer. L'industrie emploie surtout les colles liquides qui assurent un bon contact des surfaces assemblées. On les prépare en dissolvant la résine correspondante dans un solvant volatil. Une fois le solvant évaporé, la résine durcit et fixe les surfaces. Les colles liquides peuvent aussi avoir la forme d'émulsions et de suspensions de résines.

Les colles sont utilisées dans la fabrication des contre-plaqués et des stratifiés, dans les travaux de réparation. L'industrie aéronautique, électro et radiotechnique, la construction des fusées emploient de plus en plus largement les colles dites de construction qui, utilisées pour l'assemblage des métaux, donnent une collure résistante qui supporte des efforts très élevés. C'est le cas des colles formophénoliques et époxydes.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

Ouvrages généraux

Campbell D. P. Process Dynamics. John Wiley, New York, 1958.

Dickerson R. E., Gray H. B., Haight G. P. Chemical Principles. The Benjamin Cummings Probl. Comp., London, 1979.

Glansdorff P., Prigogine J. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. John Wiley, London-New York-Sydney-Toronto, 1968.

Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии (Procédés unitaires et appareils fonctionnels de la technologie chimique). Москва-Ленинград, Химия, 1973.

Кафаров В. В. Основы массопередачи (Transferts de masse). Москва, Высшая школа, 1979.

Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств (Principes des fabrications chimiques sans déchets). Москва, Химия, 1982.

Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. John Wiley, New York-London, 1965.

Moukhlenov I. P., Kouznetzov D. A., Averbuch A. S., Toumarkina E. S., Fourmer I. E. Technologie chimique générale. Editions Ecole Supérieure, Moscou, 1969.

A Practical Course in Chemical Technology. Edited by *J. P. Muchlyonov.* Mir Publishers, Moscow, 1982.

Sutterfield C. N. Heterogeneous Catalysis in Practice. McGraw-Hill Book Comp., New York, 1980.

Tecnología química general. Parte 1. Fundamentos teóricos de la tecnología química. Parte 2. Industrias químicas más importantes. Editorial Mir, Moscú, 1979.

Ouvrages particuliers

Chapitres 1 à 2

Aiba S., Humphrey A. E., Millis N. F. Biochemical Engineering. New York, 1965.

Barbier M. Introduction à l'écologie chimique. Masson, Paris, 1976.

Громогласов А. Я., Копылов А. С., Субботина Н. П. и др. Водоподготовка. Процессы и аппараты (Préparation d'eau. Procédés et appareils). Москва, Атомиздат, 1977.

Кушелев В. П. Основы техники безопасности на предприятиях химической промышленности (Sécurité du travail dans les usines chimiques). Москва, Химия, 1977.

Chapitres 3 à 6

Безденежных А. А. Математические модели химических реакторов (Modèles mathématiques des réacteurs chimiques). Киев, Техника, 1970.

Howerton M. T. Engineering Thermodynamics. D. van Nostrand Comp. Inc., Princeton-New Jersey-Toronto-London-New York, 1960.

Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической промышленности (Méthodes de la cybernétique en chimie théorique et industrielle). Москва, Химия, 1976.

Kunii D., Levenspiel O. Fluidization Engineering. John Wiley, New York-London-Sydney-Toronto, 1969.

Mathur K. B., Epstein N. Spouted Beds. Academic Press, New York-San Francisco-London, 1974.

Мухленов И. П., Добкина Е. И., Дерюжкина В. И. и др. Технология катализаторов (Technologie des catalyseurs). Ленинград, Химия, 1979.

Мухленов И. П., Анохин В. Н., Проскуряков В. А. и др. Катализ в кипящем слое (Catalyse sur lit fluidisé). Ленинград, Химия, 1978.

Chapitres 7 à 8

Агладзе Р. И., Гофман Н. Т., Кудрявцев Н. Т., и др. Прикладная электрохимия (Electrochimie appliquée). Москва, Химия, 1975.

Альтшулер В. С. Новые процессы газификации твердого топлива (Nouveaux procédés de gazéification des combustibles solides). Москва, Недра, 1975.

Гуревич И. Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа (Propriétés générales et procédés de transformation primaire du pétrole et du gaz). Москва, Химия, 1972.

Лейбович Р. Е., Обуховский Я. М., Сатановский С. Я. и др. Технология коксохимического производства (Chimie industrielle du coke). Москва, Металлургия, 1974.

Odum E. P. Fundamentals of Ecology. Philadelphia, 1971.

Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка промышленных сточных вод (Traitement des eaux usées industrielles). Ленинград, Химия, 1977.

Федосеев С. Д., Чернышев А. Б. Полукоксование и газификация твердого топлива (Semi-cokéfaction et gazéification des combustibles solides). Москва, Гостоптехиздат, 1960.

Титов А. П., Кривета С. Е., Беспамятнов Г. П. Обезвреживание промышленных отходов (Détoxication des déchets industriels). Москва, Стройиздат, 1980.

Chapitres 9 à 11

Амелин А. Г., Технология серной кислоты (Fabrication de l'acide sulfurique). Москва, Химия, 1983.

Андреев Ф. А., Каргин С. И., Козлов Л. И. и др. Технология связанного азота (Fabrication de l'azote fixé). Москва-Ленинград, Химия, 1974.

Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты (Fabrication de l'acide nitrique). Москва-Ленинград, Химия, 1970.

Позин М. Е. Технология минеральных солей (Fabrication des sels minéraux). Ленинград, Химия, 1974.

Позин М. Е. Технология минеральных удобрений (Fabrication des engrais minéraux). Ленинград, Химия, 1974.

Chapitres 12 à 13

Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука (Chimie et technologie du caoutchouc synthétique). Ленинград, Химия, 1975.

Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза (Chimie et technologie de la synthèse organique de base et de la synthèse pétrochimique). Москва, Химия, 1981.

Николаев А. Ф. Технология пластических масс (Fabrication des matières plastiques). Ленинград, Химия, 1977.

Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон (Chimie et technologie des fibres chimiques). Москва, Химия, 1974.

Tedder J. M., Nechvatal J., Jubb A. H. Basic Organic Chemistry. John Wiley, New York, 1975.

INDEX DES MATIÈRES